

**ZUR REAKTIONS- UND PROZESSTECHNIK
DER METHANUMSETZUNG ZU HÖHEREN
KÖHLENWASSERSTOFFEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker GODOFREDO FOLLMER

Bochum 1988



ZUR REAKTIONS- UND PROZESSTECHNIK
DER METHANOLANSETZUNG ZU HÖHEREN
KOHLENWASSERSTOFFEN

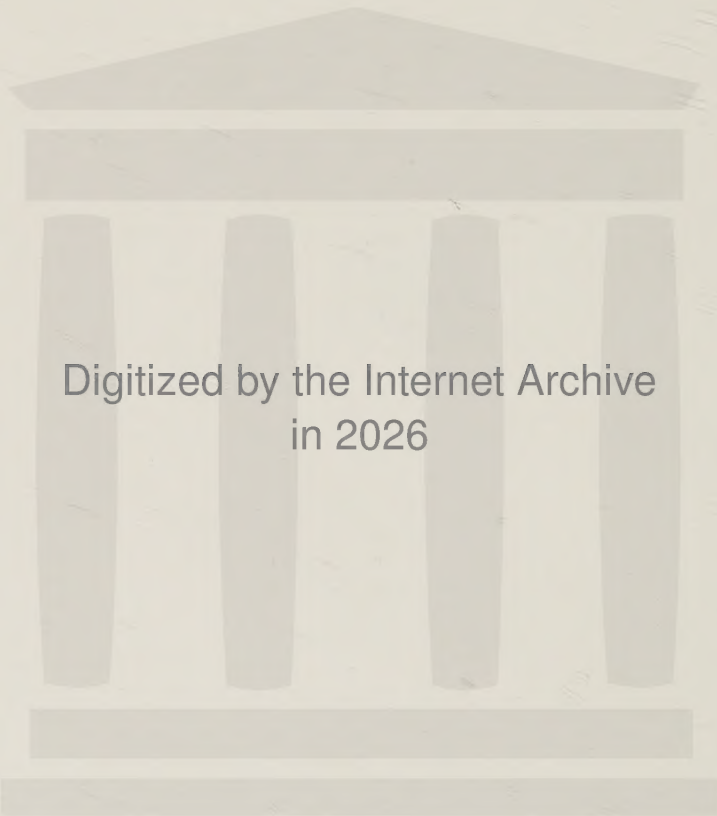
DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

verfasst von

HERMANN-CHRISTOPH GOTTFRIEDO VOLLMEIER

Bochum, den 19. März 1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546619_0003

**ZUR REAKTIONS- UND PROZESSTECHNIK
DER METHANUMSETZUNG ZU HÖHEREN
KOHLENWASSERSTOFFEN**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker GODOFREDO FOLLMER

Bochum 1988

Dissertation eingereicht am: 6.9.1988
Disputation am: 21.10.1988

Promotionsausschuß

Vorsitz:	Prof. Dr. W.R. Roth
Referent:	Prof. Dr. M. Baerns
Korreferent:	Prof. Dr. G. Bergmann
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. H.-J. Freund

Meiner Frau Patricia,
die mich immer geduldig
begleitet, und meinen
Eltern gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1985 bis Juni 1988 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Manfred Baerns danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, für sein Interesse an deren Fortgang und für seine persönliche Unterstützung.

Herrn Dipl.-Chem. L. Lehmann danke ich für die Bestimmung von kinetischen Daten, die im Rahmen seiner Diplomarbeit durchgeführt worden sind und Herrn Dipl.-Chem. R. von Hoiningen für die Bestimmung der Strukturparameter von Katalysatorpellets. Mein Dank gilt auch Frau S. Trautmann und Herrn R. Andorf, die mit ihren Vertiefungsaufgaben zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Frau U. Krischkier danke ich für ihre experimentelle Unterstützung. Allen anderen Mitarbeiter des Lehrstuhls für Technische Chemie, die in der einen oder anderen Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben, sei hiermit mein Dank ausgesprochen.

Für die Durchführung der XRD-Untersuchungen danke ich Herrn Dr. A. Kockel vom Institut für Mineralogie der Ruhr-Universität Bochum und für die XPS-Untersuchungen danke ich Frau Dr. U. Reinsch-Vogell.

Dem Deutschen Akademischen Austauschdienst danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Die Arbeit wurde teilweise durch die Europäische Gemeinschaft (Projekt-Nr. EN3C-0023-D) gefördert.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung des Verhaltens von geeigneten Katalysatoren für die oxidative Kopplung von Methan mit Sauerstoff zu höheren Kohlenwasserstoffen (Ethan, Ethylen, Propan, Propylen) in unterschiedlichen Laborreaktoren in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der Betriebszeit.
2. Es wurde das Verhalten von $\text{PbO}(36 \text{ Ma.-%})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und $\text{NaOH}(8,1 \text{ Ma.-%})/\text{CaO}$ -Katalysatoren in einen polytropen Festbettreaktor ($d = 1,5 \text{ cm}$) und einer katalytischen Wirbelschicht ($d = 5 \text{ cm}$) für die oxidative Methankopplung hinsichtlich der Langzeitstabilität und erzielbaren C_2 +-Selektivität im kontinuierlichen Betrieb untersucht. Die Reaktoren wurden bei einem Gesamtdruck von ca. 1 bar betrieben. Der Methanpartialdruck wurde zwischen 0,23 und 0,85 bar und der Sauerstoffpartialdruck zwischen 0,05 und 0,15 variiert; der Reaktionstemperaturbereich für den Wirbelschichtreaktor lag zwischen 773 und 1110 K, während die Eingangstemperatur im Festbettreaktor zwischen 760 und 1070 K geändert wurde.
3. Langzeituntersuchungen im polytropen Festbettreaktor zeigten eine starke Desaktivierung mit Abnahme der C_2 +-Selektivität für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator während 270 Stunden Betrieb, die auf PbO -Verluste durch Verdampfung und Abnahme der Katalysatoroberfläche zurückzuführen sind. Die kristalline Phase des frischen bzw. gebrauchten Katalysators ändert sich während der Reaktion und bestand aus PbAl_2O_4 bzw. $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$. Der NaOH/CaO -Katalysator dagegen desaktivierte nur wenig und behielt eine konstante C_2 +-Selektivität im Temperaturbereich bis zu 1073 K während insgesamt 240 Stunden. Im Wirbelschichtreaktor konnte weder für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - noch für den NaOH/CaO -Katalysator eine meßbare Desaktivierung oder Änderung der C_2 +-Selektivität mit der Betriebszeit beobachtet werden, was im Falle vom $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator auf Katalysatorüberschuß im Reaktor zurückzuführen war.
4. Die Untersuchungen mit $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorpellets im polytropen Festbettreaktor zeigten starke Temperaturerhöhungen von bis zu 200 K in der Katalysatorschüttung. Höhere Sauerstoffgehalte im Gasgemisch führen zu geringeren C_2 +-Selektivitäten. Die höchste Selektivität betrug 69% bei einem CH_4/O_2 -Verhältnis von 15, einer Eingangstemperatur von 977 K und vollständigem Sauerstoffumsatz ($T_{\text{max}} = 1072 \text{ K}$). Der höchste Methanumsatz von 15,7% wurde bei einem CH_4/O_2 -Verhältnis von 5,4 gemessen; die C_2 +-Selektivität betrug dabei 53%. Das Ethylen zu Ethanverhältnis nimmt mit der Temperatur in der Katalysatorschüttung zu; bei einem Temperaturmaximum von ca. 1100 K wurde ein Wert von 0,5 gemessen.

5. Der Einsatz von Erdgas/Luftgemischen im polytropen Festbettreaktor zeigte, daß die höheren Kohlenwasserstoffe (C_3+) unter den Bedingungen der oxidativen Methankopplung oxidiert werden. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die C_2+ -Kohlenwasserstoffe in einen technischen Verfahren vor den Kopplungsreaktor vom Methan getrennt werden sollten.
6. Die in der katalytischen Wirbelschicht eingesetzten Katalysatoren ($PbO/\gamma-Al_2O_3$, CaO und $NaOH/CaO$) zeigten alle ein ähnliches Selektivitätsverhalten mit der Reaktortemperatur. Die C_2+ -Selektivität nimmt mit der Temperatur bis ca. 1040 K zu, durchläuft ein Maximum, um bei höheren Temperaturen etwas abzunehmen. Hohe Temperaturen in der Wirbelschicht begünstigen auch die Oxidation der Produkte. Die höchsten C_2+ -Selektivitäten von bis zu 74% wurden mit den $NaOH/CaO$ -Katalysator bei einem CH_4/O_2 -Verhältnis von 10 und 1040 K gemessen. Als Grund dafür wurde die starke Abhängigkeit der C_2+ -Selektivität vom Sauerstoffgehalt in der reagierenden Phase (Suspension) und die Transportlimitierung zwischen Blasen und Suspension aufgeführt.
7. Die reaktionstechnische Simulation des Verhaltens des Festbett- und Wirbelschichtreaktors wurde mit geeigneten Modellen durchgeführt. Es wurde ein eindimensionales heterogenes Modell für das Festbett benutzt; die katalytische Wirbelschicht wurde mit einem erweiterten Zweiphasenmodell nach Werther und einem Dreiphasenmodell nach Potter berechnet. Für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ - und den $NaOH/CaO$ -Katalysator wurde die Kinetik der Reaktion unter Zugrundelegung eines geeigneten Reaktionsschemas und durch Vorgabe von Potenzansätzen quantifiziert und den Simulationsberechnungen vorgegeben. Der Vergleich zwischen Berechnung und Experiment für das Laborfestbett zeigt kein zufriedenstellendes Ergebnis. Die Aktivitätsprofile, die sich in der Katalysatorschüttung für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator einstellen sind z.Z. nicht erfaßbar, was sich in der schlechten Berechnung wiedergibt. Einen weiteren Einfluß hat der Wärmedurchgangskoeffizient; die Erhöhung dieses Koeffizienten bewirkte eine bessere Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Temperaturprofile. Die C_2+ -Selektivität wird zu hoch berechnet, weil im zugrundegelegten Reaktionsschema die Durchoxidation der höheren Kohlenwasserstoffe nicht berücksichtigt wurde. Der Vergleich von Berechnung und Experiment mit dem Wertherschen Modell zeigt für die Wirbelschicht tendenziell eine gute Übereinstimmung für die Partialdruckprofile; die C_2+ -Selektivität wird aber zu hoch berechnet. Die Beschreibung der gemessenen Partialdruckprofile mit dem Potterschen Modell ist schlecht.

8. Die Vorausberechnung von technischen Reaktoren zeigt höchste Raum-Zeit-Ausbeuten für einen polytropen Festbettreaktor, durch die hohen Temperaturen in der Katalysatorschüttung. Die geringsten Raum-Zeit-Ausbeuten resultieren für die Wirbelschicht mit gleichzeitig der höchsten C_2+ -Selektivität (82%). Durch die gute Temperaturführung wurde aber der katalytische Wirbelschichtreaktor für den technischen Einsatz gewählt.

9. Die Berechnung der Gestehkosten für Ethylen aus Erdgas mit einer 125000 t/a Anlage zeigt, daß bei den jetzigen niedrigen Erdölpreisen die oxidative Methankopplung in Europa keine wirtschaftliche Alternative zum Naphtacracker ist. Bei den heutigen Preisniveaus müßten Methanumsatzgrade von 40% mit C_2+ -Selektivitäten von 70% erreicht werden um konkurrenzfähig zu sein. Die Gestehkosten von Ethylen sind stark vom Erdgas- und vom Sauerstoffpreis abhängig.



Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Symbolverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
1.1 Stand des Wissens	4
1.2 Problemstellung	23
Literatur zu Kapitel 1	26
2. UNTERSUCHUNGSMETHODIK	31
2.1 Arbeitsmethoden	34
2.2 Fehlerberechnung	44
Literatur zu Kapitel 2	46
3. EXPERIMENTELLES	47
3.1 Verwendete Katalysatoren	47
3.2 Versuchsanordnung	50
3.3 Versuchsplan	61
4. EINFLUSS DER REAKTIONSBEDINGUNGEN UND DER REAKTIONSFÜHRUNG AUF DEN REAKTIONSABLAUF DER METHANKOPPLUNG FÜR VERSCHIEDENE KATALYSATOREN	63
4.1 Katalysatordeaktivierung	64
4.1.1 Desaktivierungsverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}$ Trägerkatalysators	64
4.1.2 Desaktivierungsverhalten des $\text{NaOH}/\text{CaO-}$ Katalysators	81
4.1.3 Schlußfolgerungen über das Desaktivie- rungsverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}$ und des $\text{NaOH}/\text{CaO-Katalysators}$	88

4.2 Einfluß der Betriebsbedingungen auf die C_{2+} -Selektivität bei der oxidativen Kopplung von Methan an einen $PbO/\gamma-Al_2O_3$ - und einen $NaOH/CaO$ -Katalysator	89
4.3 Schlußfolgerungen	129
Literatur zu Kapitel 4	131
5. REAKTIONSTECHNISCHE SIMULATION	132
5.1 Reaktormodellierung - Literaturübersicht	132
5.1.1 Modellierung von Festbettreaktoren	133
5.1.2 Modellierung von Wirbelschichtreaktoren	146
5.1.3 Numerisches Lösungsverfahren von Differentialgleichungen	162
5.1.4 Kinetische Untersuchungen als Grundlage einer reaktionstechnischen Simulation	166
5.2 Simulation und experimentelle Überprüfung des reaktionstechnischen Verhaltens von Laborreaktoren	176
5.2.1 katalytischer Festbettreaktor	177
5.2.2 katalytischer Wirbelschichtreaktor	192
5.3 Maßstabsvergrößerung	206
Literatur zu Kapitel 5	216
6. KONZEPT ZUR AUSLEGUNG EINER ANLAGE ZUR ETHYLEN-ERZEUGUNG AUS ERDGAS UND KOSTENKALKULATION	222
6.1 Grundfließbild einer Anlage zur Erzeugung von Ethylen aus Erdgas	224
6.2 Vorkalkulation für eine Ethylenanlage	226
6.2.1 Berechnung der Investitionskosten	227
6.2.2 Berechnung der Gestehkosten für Ethylen	231
6.3 Schlußfolgerungen	232
Literatur zu Kapitel 6	238
ANHANG	239

Symbolverzeichnis

a	spezifische Blasen austauschfläche bezogen auf die Volumeneinheit der Wirbelschicht (m^{-1}) spezifische Pelletoberfläche auf Reaktorvolumen bezogen (m^{-1})
a_m	spezifische Pelletoberfläche ($m^2 g^{-1}$)
A	Austauschfläche der Blasen in der Wirbelschicht (m^2)
A_R	Reaktorquerschnitt (m^2)
$A_{k,j}$	Matrixsymbol
Bi	Biot-Zahl
$B_{k,j}$	Matrixsymbol
c_p	Wärmekapazität des Fluids ($J kg^{-1} K^{-1}$)
C_i	Konzentration der Komponente i ($mol m^{-3}$)
d_b	Blasendurchmesser (m)
d_p	effektiver Pelletdurchmesser (m)
d_R	Reaktordurchmesser (m)
$D_{i,M}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasmischung ($m^2 s^{-1}$)
D^e	effektiver Diffusionskoeffizient in der Feststoffphase ($m^2 s^{-1}$)
D_K	Knudsen-Diffusionskoeffizient in der Feststoffphase ($m^2 s^{-1}$)
E_a	Aktivierungsenergie (J/mol)
f_w	Cloud-Volumen auf Blasen-Volumen bezogen (-)
g	Erdbeschleunigung ($m^2 s^{-1}$)
G	Massenstrom ($kg m^{-2} s^{-1}$)
h	Höhenkoordinate (m); mit Indizes: Wärmeaustauschkoeffizient ($J m^{-2} s^{-1} K^{-1}$)
h_f	Wärmeübergangskoeffizient ($J m^{-2} s^{-1} K^{-1}$)
H	Höhe der Wirbelschicht (m)
$-\Delta H_i$	Reaktionsenthalpie des Reaktionsschrittes i (J/mol)
j_m	Colburn-Faktor für Stoffübergang (-)
j_h	Colburn-Faktor für Wärmeübergang (-)
k, k_i	Geschwindigkeitskonstanten (Dimensionen siehe Text)
k_{bc}	Stoffübergangskoeffizient zwischen Blase und Wolke in der Wirbelschicht (s^{-1})

k_{cs}	Stoffaustauschkoeffizient zwischen Wolke und Suspension in der Wirbelschicht (s^{-1})
k_g	Stoffübergangskoeffizient zwischen Blase und Suspension in der Wirbelschicht ($m\ s^{-1}$)
L_{Sch}	Schüttungslänge (m)
L_c	charakteristische Länge des Katalysators (m)
m_i	Exponent für Kohlenwasserstoffe in der kinetischen Geschwindigkeitsgleichung
m_{kat}	Katalysatoreinwaage (kg)
M_i	Molmasse der Komponente i (g/mol)
n_i	Exponent für Sauerstoff in der kinetischen Geschwindigkeitsgleichung
$\dot{n}_i$	Molenstrom der Komponente i (Mol/s)
Nu	Nusselt-Zahl (-)
p	Emissionszahl des Feststoffes (-)
p_i	Partialdruck der Komponente i (bar)
P	Gesamtdruck (bar)
Pe	Péclet-Zahl (-)
Pr	Prandtl-Zahl (-)
r	radiale Koordinate (m)
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit für den Schritt i ($mol\ g^{-1}\ s^{-1}$)
r_p	effektiver Pelletradius (m)
R	Gaskonstante ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
R_i	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i ($mol\ g^{-1}\ s^{-1}$)
Re	Reynolds-Zahl auf Partikeldurchmesser bezogen (-)
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute (t Produkt $m_{kat}^{-3}\ h^{-1}$)
Sc	Schmidt-Zahl (-)
Sh	Sherwood-Zahl (-)
S_i	Selektivität der Komponente i (%)
T	Temperatur (K)
u	Gasgeschwindigkeit auf Leerrohr bezogen ($m\ s^{-1}$)
u_b	Blasenaufstiegsgeschwindigkeit ($m\ s^{-1}$)
u_{gb}	Gasgeschwindigkeit in der Blasenphase ($m\ s^{-1}$)
u_{gc}	Gasgeschwindigkeit in der Wolken-Phase ($m\ s^{-1}$)
u_{gs}	Gasgeschwindigkeit in der Suspensionsphase ($m\ s^{-1}$)

u_{mf}	Fluidisierungsgeschwindigkeit ($m\ s^{-1}$)
U	Wärmedurchgangskoeffizient ($J\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-1}$)
$\dot{V}_b$	Blasenvolumenstrom auf Reaktorquerschnitt bezogen ($m\ s^{-1}$)
$\dot{V}$	Volumenstrom (m^3s^{-1} oder $ml\ s^{-1}$)
X_i	Umsatz der Komponente i (%)
y	Querschnittskordinate (m)
y_i	Molenbruch der Komponente i
Y_i	Ausbeute des Produktes i (%)
z	axiale Koordinate im Rohrreaktor (m)

Griechische Symbole

β_p	von der Pelletgeometrie und Schüttungsdichte abhängiger Koeffizient in Tabelle 6.4 (-)
τ_p	effektive Länge der Pellets für Wärmeübergang durch den Pelletdurchmesser geteilt (-)
δ	Filmdicke in der Wirbelschicht (m)
ϵ	Porosität der Feststoffphase (-)
ϵ_b	Blasenanteil in der Wirbelschicht (-)
ϵ_s	Porosität der Schüttung (-)
λ	Wärmeleitfähigkeit (J/msK)
λ^e	effektive Wärmeleitfähigkeit der Feststoffphase (J/msK)
λ_r^e	effektive radiale Wärmeleitfähigkeit (J/msK)
μ	Viskosität ($kg\ m^{-1}s^{-1}$)
ν	kinematische Viskosität (m^2s^{-1})
ρ	Dichte ($kg\ m^{-3}$)
τ	Tortuosität in der Feststoffphase (-)
τ_s	Tortuosität der Schüttung (-)
ϕ_p	effektive Dicke vom Fluidfilm zwischen zwei Pellets durch den Pelletdurchmesser geteilt (-)
ψ'	Weisz-Zahl

Subindizes

a	Reaktoranzang
ax	axial
b	Blasenphase in der Wirbelschicht
B	Schüttung
c	Wolken-Phase in der Wirbelschicht
e	Reaktorende
d	bezogen auf den Film in der Wirbelschicht
dk	Kern der Suspensionsphase
ew	effektiv an der Reaktorwand
f	Fluid
g	Gasphase
mf	auf den Lockerungspunkt bezogen
o	Eingang
p	auf das Pellet bezogen
r	radial
s	Feststoffphase im Rohrreaktor oder Suspension in der Wirbelschicht
w	Reaktorwand

Supraindizes

c	statischer Anteil der Koeffizienten
e	effektiv
f	Fluid
r	Radiation
s	Pelletoberfläche
t	dynamischer Anteil des Koeffizienten

1. Einleitung

Die weltweit gesicherten Erdgasreserven betragen z.Z. $10,8 \cdot 10^{13} \text{ m}^3$. Pro Jahr werden $1,86 \cdot 10^{12} \text{ m}^3$ Erdgas gefördert /1/ und hauptsächlich als Energielieferant verbraucht. Neue Erdgasvorkommen werden doppelt so schnell als Erdölreseven entdeckt /1/. Dies bedeutet, daß in der Zukunft Erdgas eine stärkere Rolle nicht nur als Energieträger gegenüber Erdöl spielen wird, sondern auch, durch seine längerfristige Verfügbarkeit, als Rohstoffquelle für die chemische Industrie (vgl. Tabelle 1.1). Hinzu kommt, daß in abgelegenen Regionen Erdgas abgefackelt oder wieder in das Feld zurückgepumpt wird, weil die Verflüssigung und Transport in weit entfernte Industriegebiete zu teuer ist /1/. Der größte Anteil im Erdgas ist Methan mit einer Konzentration zwischen 50-98 Vol-%.

Tabelle 1.1

Weltweiter Verbrauch und Förderung von Rohstoffen /2/

ERDÖL (Zahlen in Millionen Tonnen)

	1975	1987
Reserven	89495	120645
Förderung	2707,4	2907,3
Verfügbarkeit (Jahre)	33	41

ERDGAS (Zahlen in Milliarden m^3)

	1978	1987
Reserven	70995	107500
Förderung	1452	1861
Verfügbarkeit (Jahre)	49	58

* Nettoförderung ohne zurückgepreßtes und abgefackeltes Gas, Eigenverbrauch und Verluste

Neben anderen Kohlenwasserstoffen (C_2-C_6) befinden sich im Erdgas auch Verunreinigungen (N_2 , CO_2 , H_2S , H_2O) in unterschiedlichen Konzentrationen. Um das im Erdgas enthaltene Methan wirtschaftlich besser zu nutzen, wurden die Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Methanaktivierung und Umsetzung in höherwertige Produkte in der letzten Zeit intensiviert. Dabei wird sowohl die Bildung von höheren Kohlenwasserstoffen (C_2+ , also hauptsächlich Ethan, Ethylen, Propan und Propylen), sowie auch die Synthese von Methanol und Formaldehyd untersucht.

Eine Übersicht zum Einsatz von Methan in der chemischen Industrie ist in /3, 4/ gegeben. Vom in der Bundesrepublik Deutschland verbrauchten Erdgas wird nur 2-4% als Rohstoff für die chemische Industrie eingesetzt. Der Hauptteil wird als Energielieferant benutzt.

Die direkte Umsetzung vom stabilen Methanmolekül zu höheren Kohlenwasserstoffen (z.B. Ethan, Ethylen) ist nur bei hohen Temperaturen möglich, wie es die freien Reaktionsenthalpien bei 1000 K aus Tabelle 1.2 beweisen. So ist z.B. für die Bildung von Ethylen aus Methan die freie Reaktionsenthalpie erst bei 1620 K gleich 0. Unter oxidativen Bedingungen verlaufen alle Reaktionen irreversibel und stark exotherm. Das thermodynamische Gleichgewicht ist durch die Wasserbildung stark auf die Seite der Produkte verschoben (siehe Tabelle 1.2). In Anwesenheit von Sauerstoff und selektiven Katalysatoren kann die Kopplung von Methan schon bei Temperaturen unter 1000 K durchgeführt werden.

Tabelle 1.2

Freie Reaktionsenthalpie einiger Reaktionen vom Methan /5/

Reaktion	$\Delta G_R(1000\text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}_{CH_4}$
$2\text{ CH}_4 = C_2H_6 + H_2$	36
$2\text{ CH}_4 = C_2H_4 + 2\text{ H}_2$	40
$2\text{ CH}_4 + O_2 = C_2H_6 + H_2O$	- 61
$2\text{ CH}_4 + 2\text{ O}_2 = C_2H_4 + 2\text{ H}_2O$	-153

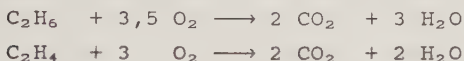
Bei der oxidativen Kopplung von Methan in Anwesenheit von Sauerstoff an geeigneten Katalysatoren und Bedingungen werden Ethan und Kohlenoxide als Primärprodukte nach folgenden formalen Gleichungen gebildet:



Ethan kann dann sowohl thermisch als auch katalytisch dehydriert werden:



Die Produkte können unter den Bedingungen der oxidativen Kopplung von Methan ($T = 923\text{--}1073 \text{ K}$) durchoxidiert werden:



Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten eines $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysators und eines NaOH/CaO -Katalysators in Festbett- und Wirbelschichtlaborreaktoren bei der oxidativen Kopplung von Methan im kontinuierlichen Betrieb (Methan wird mit Luft oder Sauerstoff-Stickstoffgemische über die Katalysatorschüttung geleitet) zu untersuchen. In diesen Reaktoren treten durch die stark exotherme Reaktion auch Probleme bezüglich der Wärmeabfuhr auf, die in den bisher meist eingesetzten Mikrolaborreaktoren vernachlässigt werden konnten. Auf der Basis einer Formalkinetik, die für beide Katalysatoren getrennt bestimmt wurde, und von geeigneten Reaktormodellen wurden reaktionstechnische Simulationsberechnungen zur Überprüfung von Versuchen im Labor, sowie auch die Vorusberechnung des Verhaltens großtechnischer Reaktoren durchgeführt. Auf der Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse wurde das Konzept für die Auslegung einer großtechnischen Anlage zur Produktion von Ethylen und Propylen aus Erdgas

über die oxidative Kopplung von Methan entwickelt, um dann die Gestehkosten des Hauptproduktes Ethylen abzuschätzen.

Im folgenden wird in diesem Kapitel über den Stand des Wissens zur oxidativen Kopplung von Methan berichtet und die Problemstellung dieser Arbeit formuliert.

1.1 Stand des Wissens

Ausführliche Literaturübersichten zum Thema oxidative Kopplung von Methan zu höheren Kohlenwasserstoffen bis zum Jahr 1986 sind in den Doktorarbeiten von Carreiro /6/ und Bytyn /7/ zu finden. In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet im Hinblick auf Reaktionsführung, Kinetik und Desaktivierung der in der oxidativen Kopplung von Methan eingesetzten Katalysatoren erläutert werden. Es wird jedoch auch ein tabellarischer Überblick der Arbeiten, die ab 1987 auf diesem Gebiet erschienen sind, gegeben.

Zur Art der Reaktionsführung und verwendete Katalysatoren

In den ersten Arbeiten auf dem Gebiet der oxidativen Kopplung von Methan wurde von Mitchell und Waghorne (Exxon) /8-10/ bei Anwendung von mit Edelmetallen beladenen reduzierbaren Metalloxiden eine periodische Reaktionsführung vorgeschlagen. Dabei wird erst Methan über die Katalysatorschüttung geleitet, bis der Katalysator reduziert ist. Dann wird der Katalysator in einen Luftstrom durch Reoxidation reaktiviert. Keller und Bhasin /11/, die diese Verfahrensweise übernahmen, untersuchten eine Reihe reduzierbarer Metalloxide und fanden, daß mit PbO , Sb_2O_3 , Tl_2O_3 und Mn_2O_3 die besten C_2 ,-Selektivitäten ($< 45\%$) erzielt werden konnten. Jones und Sofranko (ARCO) übernahmen auch die periodische

Reaktionsführung in ihren Untersuchungen /12-32/. Mit Mn/SiO₂-Katalysatoren erzielten sie C₂.-Selektivitäten von bis zu 84%, aber mit sehr geringen Methanumsatzgraden (ca. 2%).

Im Jahr 1983 zeigten Hinsen und Baerns /33, 34/, daß unter geeigneten Bedingungen auch eine kontinuierliche Reaktionsführung, bei der Methan-Luftgemische über die Katalysatorschüttung geleitet werden, zu guten C₂.-Selektivitäten führen kann. Es stellte sich heraus, daß insbesondere mit PbO beladene Träger (Al₂O₃) gute C₂.-Selektivitäten lieferten (< 58% /33/). Bei dieser Reaktionsführung wird das Metalloxyd durch das Methan reduziert und durch den Gasphasensauerstoff reoxidiert. Diese Katalysatoren haben aber den Nachteil, daß sie durch Verlust von Bleioxyd durch Verdampfung bei den hohen Betriebstemperaturen (923-1073 K) relativ stark desaktivieren.

Bei der periodischen Reaktionsführung wird der Gittersauerstoff des Katalysators verbraucht und die Reaktion kommt dadurch zum Stillstand. So kann je Katalysatormasseneinheit nur eine begrenzte Kohlenwasserstoffmenge umgesetzt werden. Der Katalysator muß dann durch Luftzufuhr reoxidiert werden. Durch diese Reaktionsführung ist ein hoher apparativer Aufwand erforderlich, da der Katalysator alternierend dem Methan und dem Sauerstoff (Luft) ausgesetzt werden muß. Eine weitere Möglichkeit, die aber auch mit einem hohen Aufwand verbunden ist, wäre die kontinuierliche Ausschleusung von verbrauchten Katalysator aus der Reaktionszone in eine getrennte Einheit, wo dieser reoxidiert würde, um dann wieder in den Reaktor zurückgeführt zu werden. Die kontinuierliche Reaktionsführung vermeidet diesen Aufwand, weil der in der Gasphase vorhandene Sauerstoff den Katalysator reoxidiert.

Hinsen et al. /35/ und Bytyn und Baerns /36/ berichteten über den Effekt der Azidität von mit PbO beladenen Katalysatoren auf die C₂.-Selektivität. Basische Oberflächen führten zu höheren C₂.-Selektivitäten. Die Dotierung von MgO Kataly-

satoren mit Li /37, 38/ führte auch zu sehr guten C_2+ -Selektivitäten. Dieser Alkali-Effekt, der an verschiedenen Systemen festgestellt wurde, führte zu Untersuchungen an Alkali und Erdalkalioxiden und deren Mischungen /6, 7, 39, 44/. Es zeigte sich, daß insbesondere mit Alkalioxid oder -hydroxid beladenes Kalziumoxid zu guten C_2+ -Selektivitäten ($< 80\%$) führte. Dabei war das Problem der Desaktivierung noch nicht gelöst. Bei den Untersuchungen von Witzler /40/ kristallisierte sich dann NaOH/CaO als geeigneter Katalysator heraus, der nur wenig während 190 Stunden Betriebszeit desaktivierte. In Abbildung 1.1 ist der Sauerstoffumsatzgrad und die C_2+ -Selektivität gegen die Betriebszeit für einen NaOH(11 Mol%)/CaO nach /40/ aufgetragen. Neben einer guten Standzeit ist unter den angegebenen Bedingungen die C_2+ -Selektivität ca. 70%.

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Produktverteilung bei der oxidativen Kopplung von Methan mit der kontinuierlichen Reaktionsführung wurde von Hinsin und Baerns /33/ und Bytyn /7/ für $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatoren in isothermen integralen Rohrreaktoren untersucht. Sie fanden, daß höhere Methan zu Sauerstoffverhältnisse (also geringere Sauerstoffkonzentrationen im Eduktgemisch) zu besseren C_2+ -Selektivitäten führten; gleichzeitig nimmt das Ethylen zu Ethanverhältnis im Produktstrom ab. Eine geringere Sauerstoffkonzentration reduziert auch den erreichbaren Methanumsatz, weil Sauerstoff die limitierende Komponente im Reaktionsgemisch ist. Bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen nimmt die C_2+ -Selektivität und das Ethylen zu Ethanverhältnis mit der Temperatur zu. Bytyn berichtete für einen 28 Ma.-% $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator bei 1013 K C_2+ -Selektivitäten von 71 bzw. 48% bei Methan zu Sauerstoffverhältnisse von 25 bzw. 6; das Ethylen zu Ethanverhältnis war entsprechend 0,21 bzw. 0,41.

Neue Literatur zur oxidativen Kopplung von Methan

Im letzten Jahr erschienen zwei ausführliche Übersichtsartikel zur Methanchemie /4, 41/.

Die im letzten Jahr erschienene Literatur zur oxidativen Kopplung von Methan /42-73/ zeigt zwei deutliche Merkmale: a) die meisten Arbeitsgruppen haben die kontinuierliche Reaktionsführung der periodischen vorgezogen und b) als Katalysatoren kommen meistens Alkali und Erdalkali oder deren Mischungen zum Einsatz. Von der Forschergruppe der ARCO /47/ wurde auch ein Vergleich von periodischer und kontinuierlicher Reaktionsführung an einem Na/Mn/SiO₂-Katalysator durchgeführt. Die kontinuierliche Reaktionsführung hat etwas geringere C₂+-Selektivitäten; bei Methanumsatzgraden von ca. 2% ist die C₂+-Selektivität ca. 97% für die diskontinuierliche bzw. 90% für die kontinuierliche Reaktionsführung; bei Methanumsätzen von mehr als 30% beträgt der Unterschied für die Selektivität beider Reaktionsführungen nur 2-3% bei C₂+-Selektivitäten von ca. 65%.

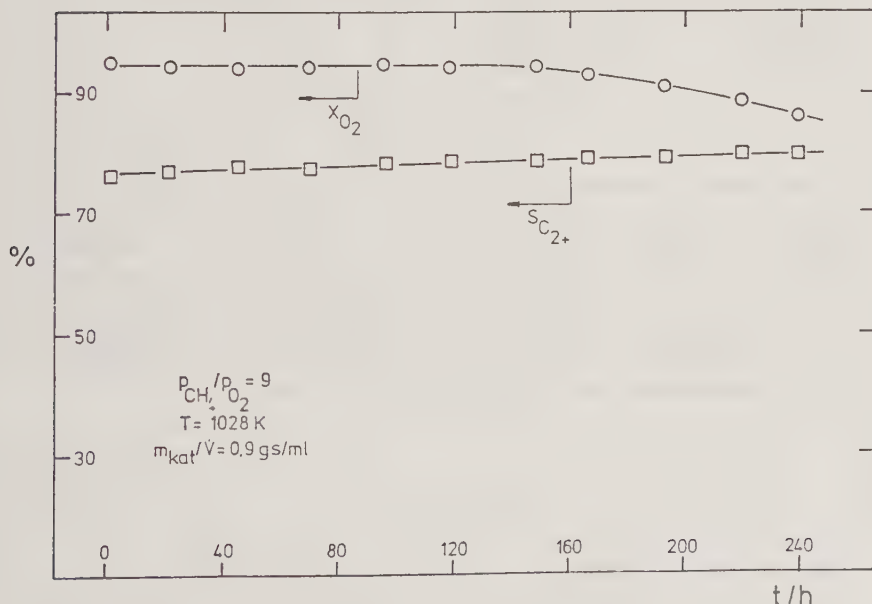


Abbildung 1.1. Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten eines NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysators ($h = 4 \text{ mm}$; $d = 4 \text{ mm}$) mit der Betriebszeit

In Tabelle 1.3 sind die wichtigsten Ergebnisse aus der Literatur seit Anfang 1987 enthalten.

Tabelle 1.3

Tabellarische Literaturübersicht (seit Anfang 1987) zur oxidativen Kopplung von Methan

Katalysator- system	CH ₄ /O ₂ -	T K	X _{O₂} %	S _{C₂+} %	Bemerkung	Lit.
BaO/CaO	5	1073	99	61	10 Ma.-%	43
BaO/MgO	5	1073	99	57	10 Ma.-%	43
Li ₂ O/MgO	10	1045	-	72	3,8 Ma.-%	44
Sm ₂ O ₃	6	1023	>95	60	aktiv und stabil	42
PbO/MgO	8,8	1023	98	72		45
Na/Mn/MgO	5	1200	-	72		47
Li/BaO	3	1033	95	63	in He verdünnt	54
Li/MgO	4,8	965	-	64		53
Li/CaO	4,8	984	-	66		53
Na/CaO	4,8	980	-	63		53
Li/MgO	9,6	1073	-	83	CO ₂ Vorbehandlung	60
Al ₂ O ₃ /La ₂ O ₃	4,8	983	96	47	10 at.-% Al	61
SrO/CeO ₂ /Yb ₂ O ₃	2	1023	-	60	H ⁺ -Leiter	62
PbO/MgO	8,8	1023	-	68	20 Ma.-%	63
Li/MgO	3,3	993	-	65		64

Kinetische Untersuchungen zur oxidativen Kopplung von Methan

Kinetische Daten zur kontinuierlichen Kopplung von Methan an einem PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysator wurden von Hinsien et al. /35/ vorgestellt. Aus den Kurvenverlauf der einzelnen Komponenten als Funktion der modifizierten Verweilzeit wurde folgendes Reaktionsschema abgeleitet (siehe Abbildung 1.2).

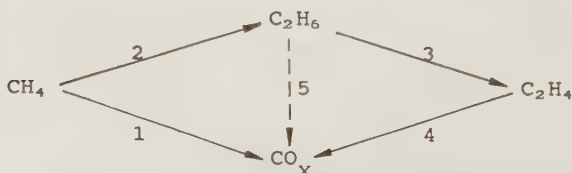


Abbildung 1.2. Reaktionsschema zur oxidativen Kopplung von Methan nach /35/

Sie fanden, daß Methan parallel zu Ethan und Kohlenoxid (Primärprodukte) reagiert. Ethylen wird als Folgeprodukt aus Ethan gebildet. Die höheren Kohlenwasserstoffe können unter den Reaktionsbedingungen zu Kohlenoxiden weiterreagieren. Höhere Kohlenwasserstoffe wurden wegen der geringen gebildeten Mengen in diesem Reaktionsschema vernachlässigt.

Die Messungen wurden im Temperaturbereich zwischen 923 bis 1003 K und bei Raumdruck durchgeführt. Die Anpassung der experimentellen Daten wurde mit Potenzansätzen mittels nicht-linearer Regression durchgeführt (dabei wurde der Reaktionsschritt 5 vernachlässigt). Es stellte sich heraus, daß die Exponenten für die einzelnen Reaktionsschritte Temperaturabhängig waren. In Tabelle 1.4 sind die gemittelten Exponenten für den Temperaturbereich von 923 bis 973 K eingetragen. Dabei ist m der Exponent für den Kohlenwasserstoff und n der für Sauerstoff, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktionsschritte 1-4 nach

$$r_i = k_i C_{KW}^{m_i} C_{O_2}^{n_i}$$

beschrieben wird.

Tabelle 1.4

Gemittelte Exponenten für Kohlenwasserstoff und Sauerstoff für Reaktionen 1-4 nach /35/

Reaktion	1	2	3	4
m	0,4±0,1	0,8±0,2	0,8±0,1	0,8±0,3
n	1,5±0,3	1,1±0,3	1,0±0,2	1,6±0,3
E _a /(kJ/mol)	51	99	6	-220

Das von Hinsien et al. /35/ abgeleitete Formalschema basierte aber nicht auf mechanischistischen Überlegungen und sollte nur zur quantitativen Beschreibung der gemessenen kinetischen Daten zugrundegelegt werden.

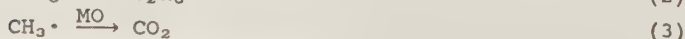
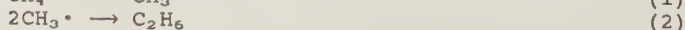
Labinger und Ott /52/ haben mechanistische Studien zur Kopp-
lung von Methan an einem Mn/MgO im periodischen Betrieb bei
Temperaturen zwischen 1023-1123 K durchgeführt. Der Methan-
druck wurde zwischen 0,1 und 3,5 bar variiert. Wenn der Me-
thandruck kleiner als der Raumdruck war, wurde mit Stick-
stoff verdünnt. Höhere Kohlenwasserstoffe (C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6)
wurden als Edukt mit niedrigem Partialdruck eingesetzt, ohne
daß Einzelheiten angegeben werden. Sie fanden bei einem Oxi-
dationsgrad von 90% (ermittelt durch Aufsummierung des stö-
chiometrischen Sauerstoffbedarfs für die gebildeten Produk-
te), daß unter diesen Bedingungen die Methanabreaktionsge-
schwindigkeit einem Gesetz der Art

$$-r_{CH_4} = a p_{CH_4} / (p_{CH_4} + b)$$

gehorchte. Die Aktivierungsenergie für die Abreaktion wurde
experimentell ermittelt und beträgt 243 kJ/mol. Dabei sind a
und b Parameter, die von der Geschwindigkeitskonstante, dem
Oxidationsgrad und der Zahl der aktiven Zentren abhängen
/51/ und zahlenmäßig nicht angegeben werden.

Bei geringen Methanumsatzgraden werden nur Ethan und Kohlen-
dioxid gebildet; bei Erhöhung des Methandruckes nimmt die
 C_{2+} -Selektivität zu. Mit zunehmenden Methanumsatzgrad nimmt
die C_{2+} -Selektivität ab und es werden auch Ethylen und Pro-
pylen beobachtet; bei hohen Methanumsatzgraden und Methan-
partialdruck nimmt die C_{2+} -Selektivität auch ab. Während das
Ethylen zu Ethan-Verhältnis mit zunehmenden Methanumsatzgrad
kontinuierlich steigt, durchläuft die C_{3+} -Selektivität ein
Maximum.

Aus diesen Beobachtungen schlugen sie für geringe Methanum-
satzgrade folgendes Reaktionsschema vor:



In diesem Fall können Folgereaktionen vernachlässigt werden. Mit der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstante für Reaktion 1 und einen Literaturwert ($2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 1098 K) für Reaktion 2 wird aus den Messungen die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 3 bei jedem Druck bestimmt.

Weiterhin stellten sie fest, daß Ethan auf zwei Wegen reagieren kann: a) durch Reaktion mit dem Feststoff und b) thermisch (dabei war der Reaktor mit völlig reduzierten Katalysator betrieben). Bei geringen Umsatzgraden fanden sie nur Ethylen als Produkt. Für diese Reaktion bestimmten sie eine Aktivierungsenergie von 222 kJ/mol.

Ethylen reagiert auch thermisch und katalytisch ab. Bei geringen Umsatzgraden werden sowohl höhere Kohlenwasserstoffe (hauptsächlich Butadien) und Kohlendioxid beobachtet.

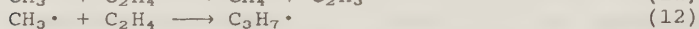
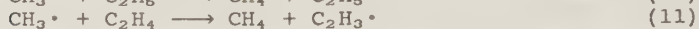
Aus diesen Beobachtungen schlugen sie für die Folgereaktionen folgendes Reaktionsschema vor (dabei wurde C_3 und höhere Kohlenwasserstoffe zu C_3+ zusammengefaßt):



MO: Metalloxid; Δ : thermische Reaktion

Alle Geschwindigkeitskonstanten wurden experimentell bestimmt (außer für die Reaktion 2, für die ein Literaturwert übernommen und für Reaktion 3, dessen Wert wie oben beschrieben ermittelt wurde). Mit der Quasi-Stationaritätsnäherung für CH_3 Radikale wurden die gemessenen Selektivitäts-Umsatzgrad-Kurven mit einem Rechnerprogramm simuliert. Dabei waren die berechneten C_2+ -Selektivitäten höher als die

gemessenen; für das Ethylen zu Ethan Verhältnis war das Gegenteil zu beobachten. Die Übereinstimmung von berechneten und simulierten Kurven gelang aber erst als folgende Reaktionen, die in der Gasphase ablaufen, in das Schema mit eingebaut wurden:

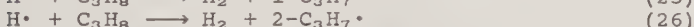
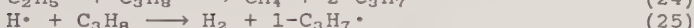
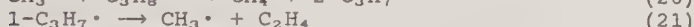
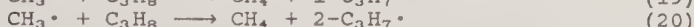
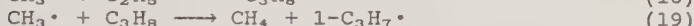
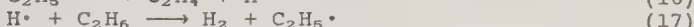


Da die Kinetik der Ethan- und Ethylenabreaktion in Abwesenheit von Methan bestimmt wurde, muß der Effekt der Reaktion mit Methylradikalen noch berücksichtigt werden. Durch die hohe Methylradikalkonzentration unter den Bedingungen der Methankopplung erhöht sich die Ethanabreaktion durch Reaktion 10. Das C_2H_5 Radikal gibt dann ein H Radikal ab und erzeugt Ethylen. Dadurch wird das Ethylen zu Ethan-Verhältnis erhöht. Das C_2H_3 Radikal verliert ein H Radikal und gibt C_2H_2 , das dann durch das Metalloxid schnell zu CO_2 abreagiert. Reaktionen 10 bis 12 erzeugen dann C_2H_4 , CO_2 bzw. C_3 .. Mit dem Reaktionsschema 1 bis 12 konnten sie ihre experimentellen Ergebnisse gut simulieren.

Leider wurde in der Arbeit von Labinger und Ott /52/ kein Zahlenwert für die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten angegeben; die Abhängigkeit dieser Konstanten von den Reduktionsgrad, eine wichtige Angabe für die Durchführung der Simulationsberechnungen, wird auch nicht mitgeteilt.

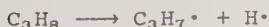
Der verwendete Ansatz für die Methanabreaktion wurde aus Messungen für einen breiten Druckbereich abgeleitet (0,1-3,5 bar für Methan). Bei hohem Druck ist die Methanabreaktionsgeschwindigkeit nullter Ordnung für den Methandruck; bei niedrigem Druck wird sie erste Ordnung für Methan. Die eigenen Messungen (siehe Kapitel 5) wurden mit 0,4 bis 0,7 bar Methan durchgeführt, und die Auswertung der kinetischen Daten für die Methanabreaktionsgeschwindigkeit zeigte, bei Vorgabe eines Potenzansatzes, eine Reaktion erster Ordnung für Methan.

Kimble und Kolts /53/ haben verschiedene Mischoxide im kontinuierlichen Betrieb ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,8$) für die oxidative Kopp-
lung von Methan getestet (siehe Tabelle 1.3) und ein Reak-
tionsmechanismus für den periodischen Betrieb an einen Li/
CaO Katalysator vorgeschlagen. Im Gegensatz zur Arbeit von
Labinger und Ott /52/ gehen sie davon aus, daß alle Reaktio-
nen in der Gasphase ablaufen und nur die Methanaktivierung
an der Katalysatoroberfläche stattfindet.



Die Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen 14 bis 26 wur-
den aus der Literatur entnommen; durch Anpassung der gemes-
senen Methanumsatzkurve bei geringen Reaktionszeiten ($<0,3$
s) wurde die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 13 be-
stimmt. Die Übereinstimmung der mit den Reaktionen 12 bis 26
berechneten Selektivitäts-Zeit-Kurven und den experimentel-
len Werten bei einer Temperatur von 973 K ist gut.

Aus zusätzlichen Messungen mit Ethan und Propan mit und ohne
Katalysator schließen die Autoren, daß die Reaktionen



an der Katalysatoroberfläche vernachlässigbar sind.

Bei ihren Überlegungen vernachlässigen die Autoren die
Bildung von Kohlenoxiden, die sie in den Reaktionsschema
nicht einbezogen haben.

Kimble und Kolts /53/ berücksichtigten aber nicht, daß sich die Aktivität des Katalysators durch Sauerstoffmangel an der Oberfläche verringert und dadurch berechnen sie bei hohen Reaktionszeiten ($>0,3$ s) zu hohe Umsatzgrade im Vergleich zum Experiment.

Aus diesen beiden Arbeiten kann gefolgert werden, daß zumindest ein Teil der Reaktion über Radikale in der Gasphase abläuft. Lunsford /57/ konnte in seinen Versuchen zeigen, daß mindestens 40-45% des Ethans durch Kopplung von Methylradikalen in der Gasphase gebildet wird. Der Rest wird möglicherweise durch Kopplung von Methylradikalen auf der Oberfläche gebildet.

Asami et al. /73/ haben kinetische Untersuchungen an einem PbO/MgO-Katalysator durchgeführt. In dem von ihnen vorgeschlagenen Reaktionsschema, das eine Vereinfachung des von Hinsien et al. /35/ darstellt, wird die Durchoxidation der C_{2+} -Kohlenwasserstoffen vernachlässigt. Dies ist in diesem Fall berechtigt, da in einer differentiellen Fahrweise gearbeitet wurde. Für eine Temperatur von 1023 K fanden sie für die Bildung von (Ethan + Ethylen) und CO_x folgende formelle Abhängigkeit von Methan und Sauerstoff:

$$r_{CO_x} = k_1 p_{CH_4}^{0,4} p_{O_2}^{0,7}$$

$$r_{C_2+} = k_2 p_{CH_4}^{0,9} p_{O_2}^0$$

Diese nur bei 1023 K bestimmten Exponenten gaben sie für alle anderen Temperaturen vor und rechneten aus den experimentellen Daten die Geschwindigkeitskonstanten für den Temperaturbereich von 973-1073 K aus. Eine Arrhenius-Auftragung lieferte dann die Aktivierungsenergie für die zwei Parallelreaktionen: $E_1 = 108$ kJ/mol und $E_2 = 211$ kJ/mol. Für den Mechanismus schlagen sie vor, daß Methan in Wechselwirkung mit dem Katalysator zu einem Methylradikal auf der Oberfläche führt und diese dort zu Ethan koppeln.

Die Exponenten für Methan zu C_{2+} -Kohlenwasserstoffen und CO_x sind mit denen von Hinsien et al. /35/ vergleichbar. Große Unterschiede sind bei den Exponenten von Sauerstoff festzustellen. Dies könnte mit der Reoxidationsgeschwindigkeit des Systems PbO/MgO und PbO/Al_2O_3 zusammenhängen.

Aus der aufgeführten Literatur geht hervor, daß nur wenig Information über die Kinetik der oxidativen Kopplung von Methan bekannt ist. Die von Labinger und Ott /52/ und Kimble und Kolts /53/ vorgeschlagenen Reaktionsschemen als Grundlage einer periodischen Reaktionsführung gehen von einer Aktivierung von Methan an der Katalysatoroberfläche aus mit anschließender Kopplung der gebildeten Methylradikale in der Gasphase. Danach unterscheiden sich die Überlegungen erheblich, wobei Labinger und Ott die Nettoreaktionen zur Bildung der Produkte in der Gasphase und am Katalysator vorschlagen und Kimble und Kolts eine größere Anzahl radikalischer Zwischenstufen in der Gasphase berücksichtigen.

Hinsien et al. /35/ fanden bei der kontinuierlichen Reaktionsführung eine starke Abhängigkeit der formalen Reaktionsordnung von der Temperatur. Asami et al. /73/ gehen auf diesen Aspekt gar nicht ein, so daß weder eine Bestätigung der früheren Ergebnisse gegeben wird oder diese widerlegt werden können. Das von Hinsien et al. /35/ vorgeschlagene Reaktionsschema ist im Hinblick auf die neuen Erkenntnisse, daß die Reaktionen hauptsächlich in der Gasphase ablaufen, zu modifizieren, weil das Ethylen zu Ethan-Verhältnis nicht von der Kontaktzeit des Gases mit dem Katalysator abhängt, sondern vielmehr von der Verweilzeit des Gases in der Reaktionszone. Insofern ist das von Asami et al. /73/ zugrundegelegte Reaktionsschema mit einer Pseudo-Komponente C_{2+} ($C_2H_6 + C_2H_4$) vorzuziehen. Dabei wird davon ausgegangen, daß alle C_{2+} -Kohlenwasserstoffe aus Methan gebildet werden. Dieses Reaktionsschema wird auch in dieser Arbeit übernommen und den kinetischen Daten aus der Arbeit von Lehmann /74/ für einen $PbO/\gamma-Al_2O_3$ - und einen $NaOH/CaO$ -Katalysator zugrundegelegt (siehe Kapitel 5).

Katalysatordeaktivierung

Heterogene Katalysatoren verlieren häufig ihre Aktivität mit der Betriebszeit. Die Ursachen für diese Erscheinung, die als Desaktivierung bezeichnet wird, können in drei Hauptgruppen unterteilt werden:

- a: Vergiftung ("poisoning") der aktiven Katalysatoroberfläche durch Verunreinigungen im Gas (z.B. Wechselwirkung von H_2S , CO mit Metallen),
- b: Belegung der Katalysatoroberfläche mit Stoffen, die zu einer mechanischen Blockierung der aktiven Zentren führt ("fouling"). Dazu gehören insbesondere "Coke"-Ablagerungen bei Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen,
- c: thermische Sinterung der Katalysatorstruktur verbunden mit einer Verringerung der Gesamtoberfläche, Abnahme der aktiven Oberfläche (Kristallitwachstum) und Verlust der aktiven Komponente durch Verdampfung.

Die Desaktivierung und Regenerierung von heterogenen Katalysatoren spielt eine wichtige Rolle bei der petrochemischen und chemischen Prozessindustrie. Sie ist Gegenstand von mehreren Monographien (z.B. /75/) und Übersichtsartikeln /76, 77/.

Bei der oxidativen Kopplung von Methan wird für die meisten Katalysatoren bei der kontinuierlichen Reaktionsführung eine Abnahme der Aktivität mit einer gleichzeitigen Änderung der Selektivität zu höheren Kohlenwasserstoffen zu beobachten. Hinsien et al. /35/ berichten, daß für einen $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator in den ersten 20 bis 25 Stunden Betriebszeit keine starke Änderung der Aktivität und Selektivität zu beobachten war. Nach längeren Betriebszeiten und insbesondere bei hohen Temperaturen (ca. 1010 K) tritt eine erhebliche Aktivitätsminderung ein. Dies führten sie auf den Verlust des PbO durch Verdampfung bei den hohen Temperaturen zurück, schlossen aber Sintererscheinungen nicht aus.

Roos et al. /44/ haben Langzeitversuche mit einem $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator durchgeführt. Dabei haben sie bei 1073 K mit vollständigem Sauerstoffumsatz während des ganzen Versuchs gearbeitet. Sie stellten fest, daß bei einem Methan zu Sauerstoff-Verhältnis von 5 die C_2 ,-Selektivität von Anfangs 40% auf ca. 7% nach 300 Stunden Betriebszeit abnimmt. Weiterhin finden sie metallische Bleiablagerungen am Ende des Reaktors, die auf Sauerstoffabwesenheit im letzten Teil der Katalysatorschüttung zurückzuführen sind. Der Bleiverlust des Katalysators wurde auch durch eine Elementaranalyse des gebrauchten Katalysators bestätigt: während der frische Katalysator 28 Ma.-% PbO enthielt wurden im gebrauchten Katalysator nur 6 Ma.-% gefunden. Die Autoren geben auch die mittels XRD bestimmte Zusammensetzung der kristallinen Phase des bei 1123 K kalzinierten Katalysators an; es wurde PbO und $\text{PbO} \cdot 6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ gefunden.

Carreiro /6/ hat an einen bei 1073 K kalzinierten $\text{PbO}(31 \text{ Ma.-%})/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 1020 K und einem Methan zu Sauerstoffverhältnis von 9 während einer Betriebszeit von 42 Stunden keine signifikante Desaktivierung und eine konstante C_2 ,-Selektivität beobachtet. Bei einer Temperatur von 1123 K beobachtete er aber eine starke Desaktivierung verbunden mit einer Zunahme der C_2 ,-Selektivität. Der 42 Stunden eingesetzte Katalysator wurde röntgenographisch untersucht: die einzige kristalline Phase wurde als PbAl_2O_4 identifiziert.

Bytyn /7/ hat das Standzeitverhalten eines bei 1023 K kalzinierten $\text{PbO}(28 \text{ Ma.-%})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators während 280 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 1013 K und einem Methan zu Sauerstoff-Verhältnis von 10 untersucht; die Einstellung der modifizierten Verweilzeit wurde so gewählt, daß ein hoher Sauerstoffumsatzgrad erreicht wurde. Der Katalysator desaktivierte in den ersten 150 Stunden, was aus der Abnahme vom Sauerstoffumsatzgrad von 98% zu ca. 72% ersichtlich war, um sich dann zu stabilisieren. Die C_2 ,-Selektivi-

tät nimmt von 56% auf 52% ab. Derselbe Katalysator wurde nach 20 Stunden Betrieb unter den oben aufgeführten Bedingungen röntgenographisch untersucht: als kristalline Phase konnten $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, PbAl_2O_4 und Spuren α - PbO identifiziert werden.

Lehmann /74/ hat den auch in dieser Arbeit eingesetzten $\text{Pb}(36 \text{ Ma.-%})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (Kalziniertemperatur 1073 K) untersucht. Er setzte eine Kornfraktion von 63-150 μm ein und stellte fest, daß der Katalysator bei Temperaturen unterhalb 1013 K und einem Methan zu Sauerstoff-Verhältnis von 9 eine nahezu konstante Aktivität und C_2 .-Selektivität während über 100 Stunden Betriebszeit beibehielt. Bei einer Reaktionstemperatur von 1033 K beobachtete er eine Desaktivierungsphase von 53 Stunden, wobei der Sauerstoffumsatzgrad von 47% auf 42% und die C_2 .-Selektivität von 65% auf 62% abnahm um danach konstant zu bleiben. Bei der höchsten von ihm vermessenen Temperatur (=1073 K), die auch beim Kalzinieren des Katalysators eingestellt war, wurde eine Desaktivierungsphase von 72 Stunden beobachtet; der Sauerstoffumsatzgrad nahm von 71% auf 62% und die C_2 .-Selektivität von 66% auf 47% ab. Diesen in einer integralen Fahrweise durchgeführten Versuche schloß er eine Meßreihe bei denselben Temperaturen an, bei denen der Sauerstoffumsatzgrad kleiner als 10% gehalten wurde (differentiell betriebener Festbettreaktor). In dieser Weise ist es möglich die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung von C_2 . (Ethan plus Ethylen) und CO_x (CO_2 plus CO) direkt von den Meßwerten abzuleiten; diese können dann als ein Maß für die Aktivität des Katalysators herangezogen werden.

Für jede Temperatur wurde frischer Katalysator eingesetzt und sein Desaktivierungsverhalten bis zu 100 Betriebsstunden verfolgt. Die Bedingungen für diese Desaktivierungsmessungen waren:

$$p_{\text{CH}_4}^0 = 0,7 \text{ bar}$$

$$p_{\text{O}_2}^0 = 0,1 \text{ bar}$$

$$T = 953 \text{ K}, 993 \text{ K}, 1033 \text{ K und } 1073 \text{ K}$$

In den Abbildungen 1.3 bis 1.6 wurden neben den Bildungsgeschwindigkeiten für C_2+ und CO_x auch die differentielle Selektivität für C_2+ (Verhältnis der C_2+ -Bildungsgeschwindigkeit bezogen auf die Methanabreaktionsgeschwindigkeit) in Abhängigkeit der Betriebszeit aufgetragen. Der Katalysator ändert seine Aktivität mit der Betriebszeit; sein Desaktivierungsverhalten ändert sich mit der Betriebstemperatur. Während bei $T = 953$ K eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, mit einer späteren Abnahme auf ein konstantes Niveau, das höher ist als die Anfangsaktivität, zu beobachten ist, desaktiviert der Katalysator bei den höheren Temperaturen vom Anfang an. Trotz dieser Änderungen in der Reaktionsgeschwindigkeit beider Reaktionen, bleibt die differentielle C_2+ -Selektivität bei jeder Temperatur annähernd konstant; sie nimmt von 45% bei 953 K auf 67% bei 1073 K zu.

Als Ursache für das unterschiedliche Desaktivierungsverhalten zwischen integralen und differentiellen Messungen führt Lehmann den Einfluß der Gasphasenreaktionen der Folgeprodukte durch die höhere Verweilzeit bei den integralen Messungen auf.

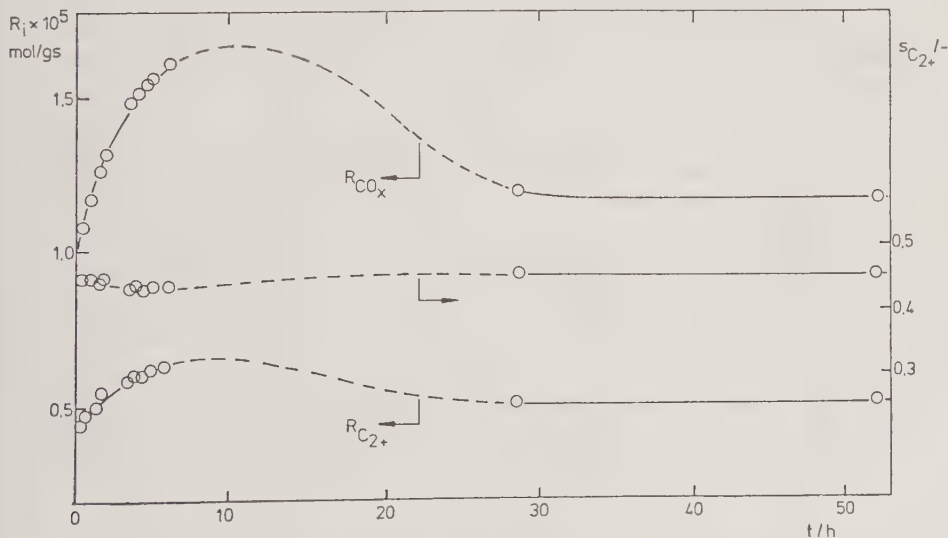


Abbildung 1.3. Abhängigkeit der Aktivität (als Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt) und der differentiellen C_2+ -Selektivität von der Betriebszeit für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator ($T = 953$ K, $p_{CH_4}^0 = 0,7$ bar, $p_{O_2}^0 = 0,1$ bar, $P = ca. 1$ bar)

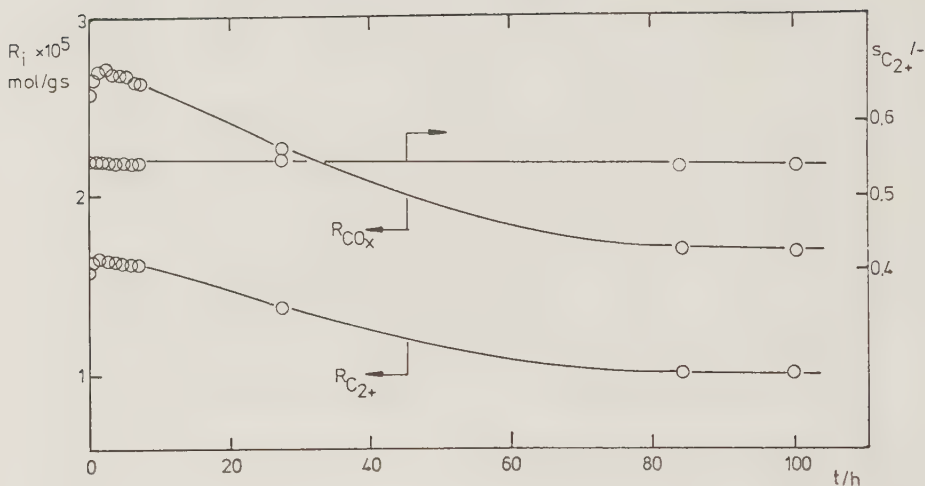


Abbildung 1.4. Abhängigkeit der Aktivität (als Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt) und der differentiellen C₂₊-Selektivität von der Betriebszeit für den PbO/γ-Al₂O₃-Katalysator (T= 993 K, p_{CH₄}^o = 0,7 bar, p_{O₂}^o = 0,1 bar, P= ca. 1 bar)

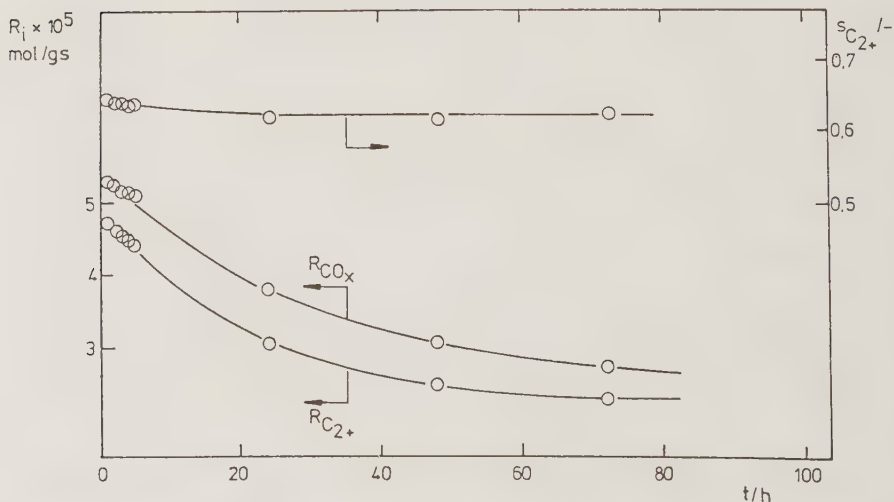


Abbildung 1.5. Abhängigkeit der Aktivität (als Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt) und der differentiellen C₂₊-Selektivität von der Betriebszeit für den PbO/γ-Al₂O₃-Katalysator (T= 1033 K, p_{CH₄}^o = 0,7 bar, p_{O₂}^o = 0,1 bar, P= ca. 1 bar)

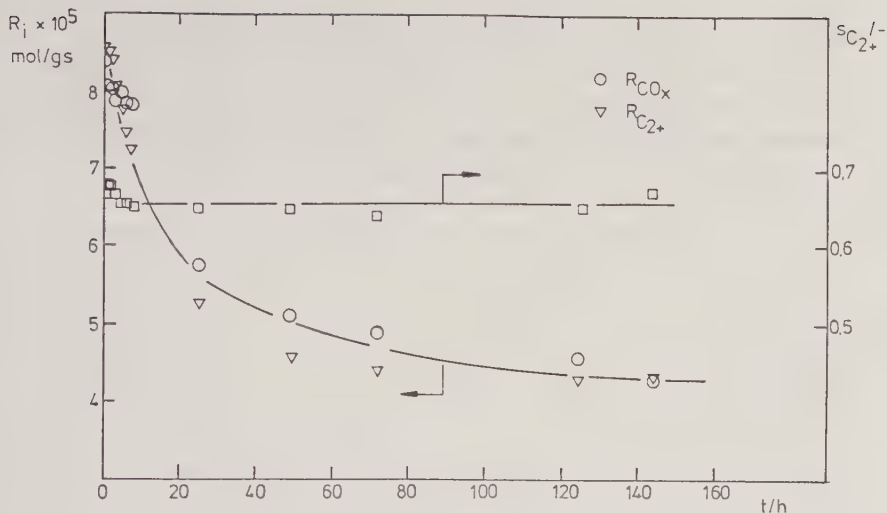


Abbildung 1.6. Abhängigkeit der Aktivität (als Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt) und der differentiellen C_2+ -Selektivität von der Betriebszeit für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator ($T = 1073$ K, $p_{CH_4}^0 = 0,7$ bar, $p_{O_2}^0 = 0,1$ bar, $P = ca. 1$ bar)

Der $NaOH/CaO$ -Katalysator wurde auch von einigen Autoren auf seine Langzeitstabilität hin untersucht. Carreiro /6/ fand bei Temperaturen zwischen 973 bis 1073 K und einer maximalen Betriebszeit von 26 Stunden keine starke Desaktivierung für $NaOH(4 \text{ Ma.-%})/CaO$ -Katalysatorpellets; gleichzeitig bleibt die C_2+ -Selektivität nahezu unverändert. Anschließend an diese Arbeit untersuchte Witzler /40/ $NaOH(8 \text{ Ma.-%})/CaO$ -Katalysatorpellets bei 1028 K und einen Methan zu Sauerstoff-Verhältnis von 9; während einer Betriebszeit von 190 Stunden beobachtete er keine starke Aktivitätsabnahme und einer gleichbleibende C_2+ -Selektivität (siehe Abbildung 1.1).

Kimble und Kolts /53/ fanden auch gute Selektivitäten bei gleichbleibender Aktivität für eine Reihe von Alkalisalzen, die auf CaO aufgebracht waren (vergl. Tabelle 1.3).

Lehmann /74/ setzte den auch in dieser Arbeit verwendeten NaOH(8,1 Ma.-%)/CaO-Katalysator in Form von Pulver (0,16-0,25 mm) in einen isothermen Festbettreaktor ein. Bei sehr kurzen Betriebszeiten von bis zu 10 Stunden konnte er keine Änderung der Aktivität und Selektivität bei Temperaturen zwischen 953 bis 1013 K feststellen.

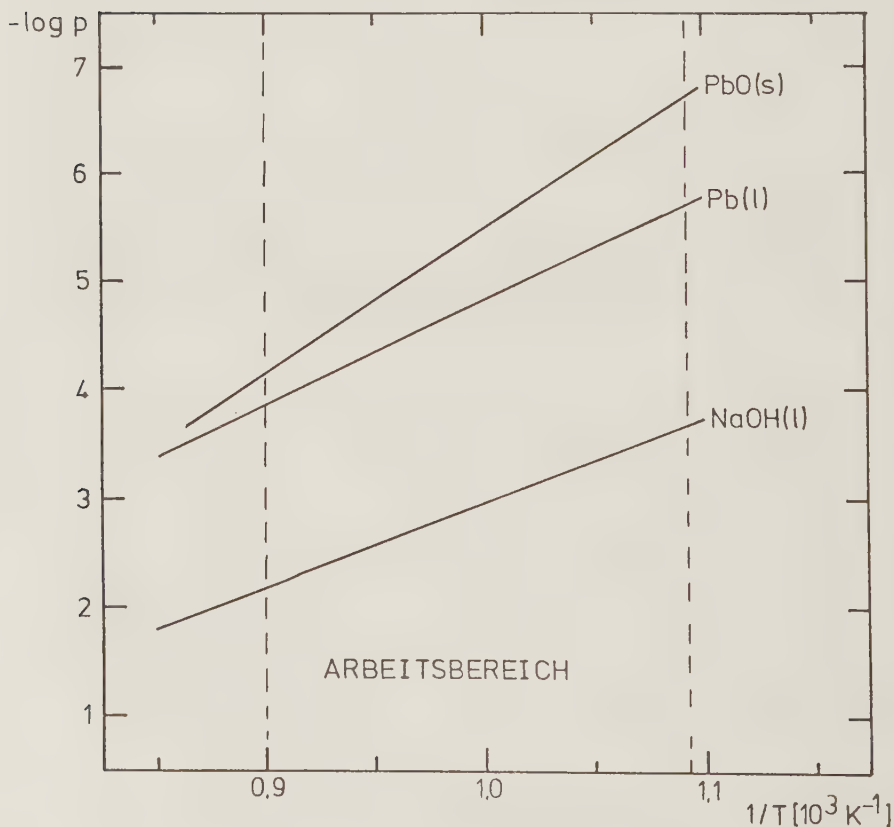


Abbildung 1.7. Dampfdruckkurven (in bar) für PbO(s), Pb(l) und NaOH(l) im untersuchten Temperaturbereich /78/

Als wichtigste Ursache der Desaktivierung unter den Bedingungen der oxidativen Kopplung von Methan wird in der Literatur die Verdampfung der aktiven Komponenten bei den hohen Temperaturen aufgeführt. In Abbildung 1.7 ist der Dampfdruck von PbO , Pb und NaOH in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Alle Komponenten weisen bei den Temperaturen der oxidativen Kopplung von Methan (923–1073 K) meßbare Partialdrücke auf. NaOH hat bei einer vergleichbaren Temperatur den höchsten Dampfdruck, PbO hat einen höheren Dampfdruck als flüssiges Pb .

1.2 Problemstellung

Aus den vorangegangenen Arbeiten /33, 34/ war bekannt, daß die oxidative Kopplung von Methan mit Sauerstoff im kontinuierlichem Betrieb bei Temperaturen zwischen 923 und 1073 K mit annehmbaren Selektivitäten zu höheren Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden kann; dabei hatte sich gezeigt, daß PbO -Katalysatoren auch eine akzeptable Aktivität lieferten. Diese Art der Katalysatoren basieren auf der Reduzierbarkeit der katalytisch aktiven Komponente. Mittlerweile sind auch Katalysatoren, die vergleichbare Aktivitäten, aber durch Transportlimitierung bessere C_2+ -Selektivitäten als PbO -Katalysatoren aufweisen /79/, bekannt /6, 7/. Es handelt sich dabei um mit Alkalioxid (oder Alkalihydroxid) dotierte Erdalkalioxid-Katalysatoren. Dabei ist ein NaOH/CaO -Katalysator besonders auch wegen seiner Langzeitstabilität zu empfehlen, wie es Untersuchungen im isothermen Festbett mit Katalysatorpellets gezeigt hatten /40/. Diese Katalysatoren haben keine Redox-Eigenschaften und die Aktivität und Selektivität wird hier Fehlstellen an der Oberfläche des Katalysators zugeordnet /38/.

Bislang wurden Versuche für die oxidative Kopplung von Methan mit diesen Katalysatoren hauptsächlich nur in mikrokatalytischen Laborreaktoren (isotherme Strömungsrohre) durch-

geführt, wo die Wärmeabfuhr ein beherrschbares Problem war. In dieser Arbeit sollte der Einfluß der Reaktionsführung in verschiedenen größeren Laborreaktoren auf das Langzeitverhalten und auf die Produktverteilung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen beim Einsatz von $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und NaOH/CaO -Katalysatoren ermittelt werden.

Die in der Großtechnik üblicherweise benutzte Reaktoren sind Festbettreaktoren und Wirbelschichtreaktoren. Letztere eignen sich besonders für stark exotherme Reaktionen, wie es hier auch der Fall ist. Durch das fluidähnliche Verhalten der Katalysatorschüttung eignen sich Wirbelschichten für Zu- und Abfuhr vom Katalysator aus dem Reaktor während des Betriebes, was bei deaktivierenden Katalysatoren Vereinfachungen bei der Regenerierung oder Ersetzung des Kontaktes mit sich bringt. Aus diesen Grund sollte das Verhalten eines polytropen Festbettreaktors und einer katalytischen Wirbelschicht für die oxidative Kopplung von Methan untersucht werden.

Es sollten Aussagen über das Langzeitverhalten der Katalysatoren in diesen Reaktoren, sowie den Einfluß von Änderungen der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentrationen der Reaktanden, modifizierte Verweilzeit) auf die Selektivität zu den gewünschten C_2+ -Kohlenwasserstoffen gewonnen werden.

Die im Labor durchgeführten Versuche sollten rechnerisch mit geeigneten Reaktormodellen und unter Zugrundelegung der für beide Katalysatoren zu bestimmenden Kinetik simuliert werden; anschließend sollten technische Reaktoren berechnet werden.

In Kapitel 2 wird auf die Untersuchungsmethodik bezüglich der durchzuführenden reaktionstechnischen Messungen und der Charakterisierung der benutzten Katalysatoren eingegangen.

Die Herstellungsmethode der Katalysatoren und die Versuchsanlage werden in Kapitel 3 beschrieben. Danach werden die Ergebnisse der Untersuchungen des Verhaltens der getesteten Katalysatoren in dem Festbett- und Wirbelschichtreaktor im Kapitel 4 vorgestellt und diskutiert.

Die reaktionstechnische Simulation von Wirbelschicht- und Festbettreaktoren mit geeigneten Modellen und die Gegenüberstellung mit experimentellen Daten erfolgt in Kapitel 5.

In Kapitel 6 wird auf der Grundlage der Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel ein Grundfließbild einer Anlage zur Herstellung von Ethylen (es werden auch geringere Mengen Propylen erzeugt) aus Erdgas vorgestellt. Für den Prozess wird dann auch ein geeigneter Reaktor beschrieben. Letzlich wird dann der wirtschaftliche Aspekt der großtechnischen Realisierung der oxidativen Methankopplung zur Erzeugung von 125000 t Ethylen/a untersucht. Ziel dabei ist eine Abschätzung des wirtschaftlichen Potentials dieses Verfahrens gegenüber dem heute üblichen Cracken von Naphtha.

Literatur zu Kapitel 1

1. I. Leibson, S.T. Davenport, M.H. Muenzler
Hydrocarbon Processing, 66(4), 47 (1987)
2. OELDORADO 87, Herausgegeben von der ESSO AG, 1988
3. M. Baerns
Nachr. Chem. Tech. Lab., 33(4), 292 (1985)
4. M. Baerns, U. Preuß
Chem. Eng. Technol., 10, 297 (1987)
5. JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, NSRDS,
Washington, 1971
6. J.A.S.P. Carreiro
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1986
7. W. Bytyn
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1987
8. H.L. Mitchell, R.H. Waghorne
US-PS 4, 172, 810 (30.10.1979)
9. H.L. Mitchell, R.H. Waghorne
US-PS 4, 205, 194 (27.5.1980)
10. H.L. Mitchell, R.H. Waghorne
US-PS 4, 239, 658 (16.12.1980)
11. G.E. Keller, M.M. Bhasin
J. Catal., 73, 9 (1982)
12. C.A. Jones, J.L. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4, 443, 644 (17.4.1984)
13. C.A. Jones, J.L. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4, 443, 645 (17.4.1984)
14. C.A. Jones, J.L. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4, 443, 646 (17.4.1984)
15. C.A. Jones, J.L. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4, 443, 647 (17.4.1984)
16. C.A. Jones, J.L. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4, 443, 648 (17.4.1984)
17. C.A. Jones, J.L. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4, 443, 649 (17.4.1984)
18. C.A. Jones, J.L. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4, 444, 984 (24.4.1984)

19. H.P. Withers
US-PS 4, 489, 215 (18.12.1984)
20. C.A. Jones, J.A. Sofranko
US-PS 4, 495, 374 (22.1.1985)
21. C.A. Jones, J.A. Sofranko
US-PS 4, 499, 322 (12.2.1985)
22. A.M. Gaffney
US-PS 4, 499, 323 (12.2.1985)
23. A.M. Gaffney
US-PS 4, 499, 324 (12.2.1985)
24. J.A. Sofranko
US-PS 4, 517, 398 (14.5.1985)
25. H.P. Withers, J.A. Sofranko
US-PS 4, 544, 785 (1.10.1985)
26. M.F.L. Johnson
US-PS 4, 547, 608 (15.10.1985)
27. J.A. Sofranko, H.P. Withers
US-PS 4, 547, 610 (15.10.1985)
28. E.W. Breder
US-PS 4, 544, 787 (1.10.1985)
29. E.W. Breder, J.A. Jaecker, M.F.L. Johnson
US-PS 4, 544, 786 (1.10.1985)
30. C.A. Jones, J.A. Sofranko
PCT WO 85/00804 (28.2.85)
31. J.A. Jaecker, A.C. Jones, J.A. Sofranko
PCT WO 85/04821 (7.11.1985)
32. A. Gaffney, H.P. Withers
PCT WO 85/04866 (7.11.1985)
33. W. Hinsén, M. Baerns
Chemiker-Zeit., 107, 223 (1983)
34. M. Baerns, W. Hinsén
DE-OS 3237079 A1 (7.10.1982)

PS-Patent 4,608,449 (2.6.1983/26.8.1986)
35. W. Hinsén, W. Bytyn, M. Baerns
Proc. 8th Int. Congr. Catal., Berlin 1984, Bd.3, S.581
36. W. Bytyn, M. Baerns
Appl. Catal., 28, 199 (1986)

37. T. Ito, J.H. Lunsford
Nature, 314, 721 (1985)
38. T. Ito, J.-X. Xang, C.-H. Lin, J.H. Lunsford
J. Am. Chem. Soc., 107, 5062 (1985)
39. J.A.S.P. Carreiro, M. Baerns
React. Kinet. Catal. Lett., 35(1-2), 349 (1987)
40. J. Witzler
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-
Universität Bochum, 1987
41. M.S. Scurrrell
Appl. Catal., 32, 1 (1987)
42. K. Otsuka, T. Komatsu
Chem. Lett., 483 (1987)
43. N. Yagamata, K. Tanaka, S. Sasaki, S. Okasaki
Chem. Lett., 81 (1987)
44. J.A. Roos, A.G. Bakker, H. Bosch, J.G. van Ommen,
J.R.H. Ross
Catal. Today, 1, 133 (1987)
45. K. Asami, S. Hashimoto, T. Shikada, K. Fujimoto, H.
Tominaga
Ind. Eng. Chem. Res., 26, 1485 (1987)
46. E. Iwamatsu, T. Moriyama, N. Takasaki, K. Aika
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 19 (1987)
47. C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko
J. Energy & Fuels, 1, 12 (1987)
48. M. Baerns
Catal. Today, 1, 357 (1987)
49. Y. Barbaux, A. Elamrani, J.P. Bonnelle
Catal. Today, 1, 147 (1987)
50. H. Meng, A.R. Sanger
Appl. Catal., 32, 347 (1987)
51. J.A. Labinger, K.C. Ott, S. Mehta, H.K. Rockstad, S.
Zoumalan
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 534 (1987)
52. J.A. Labinger, K.C. Ott
J. Phys. Chem., 91, 2682 (1987)
53. J.B. Kimble, J.H. Kolts
Chemtech, 501 (1987)
54. I. Matsuura, T. Doi, Y. Utsumi
Chem. Lett., 1473 (1987)

55. C. Mirodatos, V. Perrichon, M.C. Durupty, P. Morál
4th Int. Symp. Cat. Deact., Antwerpen 1987, S. 183
56. K. Otsuka, A.A. Said, K. Jinno, T. Komatsu
Chem. Lett., 77 (1987)
57. K. Campbell, E. Morales, J.H. Lunsford
J. Am. Chem. Soc., 109, 7900 (1987)
58. K. Asami, K. Omata, K. Fujimoto, H. Tominaga
J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun., 1287 (1987)
59. G.J. Hutchings, M.S. Scurrrell, J.R. Woodhouse
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1387 (1987)
60. S. Korf, J.A. Roos, N.A. de Bruijn, J.G. van Ommen,
J.R.H. Ross
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1433 (1987)
61. H. Imai, T. Tagawa, N. Kamida
J. Catal., 106, 394 (1987)
62. K. Machida, M. Enyo
J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1639 (1987)
63. K. Asami, T. Shikada, K. Fujimoto, H. Tominaga
Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2348 (1987)
64. G.J. Hutchings, M.S. Scurrrell, J.R. Woodhouse
Appl. Catal., 38, 157 (1988)
65. J.F. Bradzil, R.K. Grasselli, J.P. Bartek
Eur. Pat. Appl. EP 0,177,327 (9.4.86)
66. C.A. Jones, J.J. Leonard, J.A. Sofranko
US-PS 4,567,307 (28.1.86)
67. J.H. Kolts, J.B. Lunsford
Eur. Pat. Appl. EP 0,196,541 (18.3.86)
68. J.H. Kolts, J.H. Kimble
Eur. Pat. Appl. EP 0,206,042 (5.6.86)
69. J.H. Kolts, J.H. Kimble
Eur. Pat. Appl. EP 0,206,044 (5.6.86)
70. K.Otsuka, A. Morikawa
Eur. Pat. Appl. EP 0,189,079 (12.1.86)
71. K. Wohlfahrt, M. Bergfeld, H. Zengel
DE-OS 3503664 (7.8.86)
72. K. Wohlfahrt, M. Bergfeld, H. Zengel
DE-OS 3508871 (11.9.86)

73. K. Asami, T. Shikada, K. Fujimoto, H. Tominaga
Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2348 (1987)
74. L. Lehmann
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-
Universität Bochum, 1988
75. R. Hughes
"Deactivation of Catalysts", Academic Press, London,
1984
76. C.H. Bartholomew
Chem. Eng., 9, 96 (1984)
77. R. Christoph
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1988
78. "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie"
8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1969
79. G. Follmer, L. Lehmann, M. Baerns
Catal. Today, "Effect of Transport Limitations on C₂.
Selectivity in the Oxidative Methane Coupling Reaction
Using a NaOH/CaO-Catalyst", (zur Veröffentlichung
angenommen)

2. Untersuchungsmethodik

In diesem Kapitel wird die experimentelle Methodik zur Untersuchung des Verhaltens des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und NaOH/CaO -Katalysators in verschiedenen Reaktoren mitgeteilt. Außerdem werden Methoden zur Charakterisierung von Katalysatoren erläutert, die sowohl für frische als auch für gebrauchte Kontakte angewendet wurden.

In den folgenden Abschnitten werden zuerst die üblichen Kenngrößen, die in der chemischen Reaktionstechnik vorkommen, eingeführt; dann werden die Arbeitsgebiete, die sich aus der Zielsetzung ergeben, behandelt, um anschließend die einzelnen Untersuchungsmethoden zu erläutern. Am Ende dieses Kapitels werden die Fehler der benutzten Meß- und Kenngrößen abgeleitet.

Definition der in der chemischen Reaktionstechnik benutzten Größen

In diesen Abschnitt werden die zur Charakterisierung von chemischen Reaktionssystemen nötige Parameter definiert.

Zur Beschreibung des Verhaltens eines Katalysators in einen Reaktionsapparat können, in Abhängigkeit des erfordernten Informationsgehalts, integrale und differentielle Aktivitäts- und Selektivitätsmaße herangezogen werden. Diese unterscheiden sich dadurch, daß integrale bzw. differentielle Meßgrößen zur Berechnung der Parameter zugrundegelegt werden.

Der Umsatzgrad X_i des Eduktes i , der Werte zwischen 0 und 100 einnehmen kann, ist eine integrale Größe und definiert als:

$$X_i = \frac{\dot{n}_i^o - \dot{n}_i^e}{\dot{n}_i^o} \times 100 \quad (1)$$

wo $\dot{n}_i^o$ der Molenstrom der Komponenten i (Sauerstoff oder Methan) am Eingang des Reaktors ist und $\dot{n}_i^e$ der Molenstrom am Ende. Für einfache Reaktionen ist diese Größe, neben der Reaktionsgeschwindigkeit (siehe unten), ausreichend zur Charakterisierung des Reaktionssystems. Wenn aber eine Produktverteilung entsteht, was auf Parallel- und Folgereaktionen schließen läßt, muß diese durch entsprechende Größen erfaßt werden. Um die Produktverteilung der Reaktion zu charakterisieren wird eine weitere integrale Größe, die Selektivität in Kohlenstoffatom-%, eingeführt:

$$S_i = \frac{\nu_i \dot{n}_i}{\dot{n}_{CH_4}^o - \dot{n}_{CH_4}^e} \times 100 \quad (2)$$

mit ν_i dem stöchiometrischen Koeffizienten für die Bildung der Komponente i, im vorliegenden Fall, aus Methan. Beide Zahlen lassen sich zur Ausbeute Y_i des Produktes i kombinieren:

$$Y_i = S_i/100 \times X_{CH_4}/100 \times 100 \quad (3)$$

Diese integralen Größen können zum Vergleich der Leistung verschiedener Katalysatoren für eine gegebene Reaktion nur herangezogen werden, wenn alle Betriebsvariablen wie Temperatur, Anfangszusammensetzung, modifizierte Verweilzeit, Katalysatorvorgeschichte und Apparatetyp standardisiert sind.

Während diese integrale Größen über die Anfangs- und Endkonzentrationen in den üblicherweise eingesetzten Integralreaktoren bestimmt werden, erfordert die Bestimmung von differentiellen Größen einen höheren Meßaufwand. Dieser ist aber dann gerechtfertigt, wenn das Ziel eine Reaktorauslegung ist.

Die differentiellen Größen sind die Reaktionsgeschwindigkeit

r_j und die differentielle Selektivität s_i , welche Funktionen der aktuellen Betriebsvariablen sind:

$$r_j = \frac{1}{v_{ij}} \frac{d\dot{n}_{i,j}}{dt} \frac{1}{m_{\text{kat}}} \quad (4)$$

$$s_i = \frac{\sum v_{ij} r_j}{-r_{\text{CH}_4}} \times 100 \quad (5)$$

Die Bildungsgeschwindigkeit R_i einer Komponente i in einen Reaktionssystem ist über die stöchiometrischen Koeffizienten und den einzelnen Reaktionsgeschwindigkeiten, die zu ihrer Bildung oder Abreaktion führen, berechenbar.

Wenn während einer Reaktion verschiedene im Eduktstrom enthaltene Komponenten sowohl gebildet werden und auch abreaktieren, wie es z.B. beim Einsatz von Erdgas bei der oxidativen Kopplung von Methan der Fall ist, muß der Umsatzgrad und die integrale Selektivität auf alle durch die Reaktion verursachte Molenzahländerungen bezogen werden. Der auf Kohlenstoff bezogene Umsatzgrad wird für den Fall, daß Erdgas eingesetzt wird, als:

$$X_C = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_4}^o - \dot{n}_{\text{CH}_4}^e + \dot{n}_{\text{CO}_2}^e - \dot{n}_{\text{CO}_2}^o}{\sum_i v_i \dot{n}_i^o} \times 100 \quad (6)$$

definiert. Die integrale Selektivität zu den C_{2+} -Kohlenwasserstoffen wird aus der CO_2 -Selektivität wie folgt berechnet:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2}^e - \dot{n}_{\text{CO}_2}^o}{(\sum_i v_i \dot{n}_i^o) \times X_C} \times 100 \quad (7)$$

$$S_{\text{C}_{2+}} = 100 - S_{\text{CO}_2} \quad (8)$$

2.1 Arbeitsmethoden

In diesem Abschnitt werden die aus der Zielsetzung dieser Arbeit abgeleiteten Arbeitsmethoden aufgelistet und danach erläutert.

Es werden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- a) Ermittlung des Verhaltens eines $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und eines NaOH/CaO -Katalysators in einen nicht-isothermen integralen Festbettreaktor.
- b) Ermittlung des Verhaltens eines $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, eines NaOH/CaO -Katalysators und des CaO -Trägers in einer katalytischen Wirbelschicht.
- c) Charakterisierung der untersuchten Katalystoren.
- d) Ermittlung von kinetischen Daten für einen $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator und einen NaOH/CaO -Katalysator in einen isothermen mikrokatalytischen Festbettreaktor als Grundlage für die reaktionstechnische Simulation der Laborversuche und für die Maßstabsvergrößerung.
- e) Mathematische Beschreibung der kinetischen Daten durch Potenzansätze unter Zugrundelegung von geeigneten aus den Messungen abgeleiteten Reaktionsschemen.
- f) Auswahl von geeigneten Reaktormodellen für Festbett- und Wirbelschichtreaktoren zur Simulation von Laborversuchen auf der Grundlage der unter e) bestimmten Kinetik.
- g) Maßstabsvergrößerung und Entwicklung eines Konzepts zum Bau einer großtechnischen Anlage zur Produktion von Ethylen und Propylen aus Erdgas.

Diese Aufgabengebiete werden, sofern sie nicht später einge-

hend behandelt werden, im diesem Abschnitt erläutert. Auf die Punkte f) und g) wird hier nicht eingegangen, da sie Gegenstand von Kapitel 5 und 6 sind und dort ausführlich untersucht werden.

Untersuchung des reaktionstechnischen Verhaltens des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und des NaOH/CaO -Katalysators in einem integralen nicht-isothermen Festbettreaktor

Die oxidative Kopplung von Methan wurde bisher mit den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und NaOH/CaO -Katalysatoren nur in isothermen Mikrolaborreaktoren durchgeführt. Dieser Zustand wird durch Verdünnen des Katalysators mit Inertmaterial erzielt, wodurch die pro Reaktorvolumeneinheit erzeugte Wärmemenge vermindert wird und durch die Reaktorwand abgeführt werden kann. In der Technik ist die Verdünnung der Katalysatorschüttung nicht üblich, da dies ein höheres Gesamtvolumen des Apparates mit sich führt und dadurch die Investitionskosten höher werden. Um in die Technik übertragbare Kenntnisse des Verhaltens dieser Katalysatoren zu gewinnen, wurde ein Festbettreaktor mit einer unverdünnten Schüttung aus $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorpellets betrieben. Dabei sollte das Langzeitverhalten des Reaktionssystems, sowie der Einfluß der Betriebsvariablen (Eingangstemperatur, Konzentration der Edukte, modifizierte Verweilzeit) auf das Produktspektrum und die sich einstellenden Temperaturen in der Katalysatorschüttung untersucht werden. Für diese Versuche werden Ein- und Ausgangskonzentrationen der Komponenten gemessen, um damit Umsatzgrade und Selektivitäten zu berechnen. Die Konzentrationen wurden mittels Gaschromatographie (vergl. Kapitel 3.1) bestimmt. Für die Versuche im polytropen Festbettreaktor wurden auch axiale Temperaturprofile in der katalytischen Schüttung gemessen. Zur späteren reaktionstechnischen Simulation war es auch erforderlich, den Temperaturverlauf an der Reaktorwand zu messen. Dadurch kann der Wärmeübergang Schüttung-Reaktorwand mathematisch erfaßt werden.

Neben dem Einsatz von Methan-Luftgemischen als Edukt wurde auch mit Erdgas-Luftgemischen gearbeitet, um den Einfluß der Anwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen, die im Erdgas enthalten sind, auf den Reaktionsablauf zu untersuchen. Im Festbettreaktor wurde auf die Erfassung von Konzentrationsprofilen verzichtet, da durch die hohen Reaktionstemperaturen die Reaktion in der Gasphase an den Zapfstellen nicht zu vernachlässigen wäre. Dies würde zu Verfälschungen in den gemessenen Profilen führen.

Für die im Festbettreaktor mit den NaOH/CaO-Katalysator durchgeführten Langzeitversuche wurde eine feine Kornfraktion (0,25-0,36 mm) eingesetzt, da Erfahrungen mit Katalysatorpellets schon vorhanden waren (siehe Kapitel 1.1).

Untersuchung des reaktionstechnischen Verhaltens der $PbO/\gamma-Al_2O_3$ - und NaOH/CaO-Katalysatoren und des CaO-Trägers in einer katalytischen Wirbelschicht

Wirbelschichten zeichnen sich durch ihre fast isotherme Betriebsweise aus. Der Wärmeübergang Schüttung-Wand und die effektive Wärmeleitung in der Schicht ist hier besser als im Festbettreaktor. Bei der oxidativen Kopplung von Methan wird durch den Sauerstoffgehalt im Eduktgas der maximal erreichbare Methanumsatzgrad festgelegt und damit auch die vom Reaktor abzuführende Wärmemenge. Weil bei Wirbelschichtreaktoren Temperaturpeaks durch die guten Wärmetransporteigenschaften weitgehend ausbleiben und damit auch stark exotherme Reaktionen keine Probleme darstellen, kann in diesem Apparat mit höheren Sauerstoffkonzentrationen als in Festbettreaktoren gearbeitet werden. Folglich ist auch der erzielbare Methanumsatz in den katalytischen Wirbelschichtreaktoren höher.

Ein Nachteil der Wirbelschicht ist eine Limitierung bei der Gasgeschwindigkeit. Auf der einen Seite muß die Gasgeschwindigkeit höher als die Lockerungsgeschwindigkeit u_{mf} sein,

darf aber nicht die Austragsgeschwindigkeit u_t ("terminal velocity") überschreiten, da sonst die Katalysatorteilchen aus der Wirbelschicht ausgetragen würden. Beide Geschwindigkeiten hängen von der Katalysatordichte, der Körnchengröße, der Gasdichte und -viskosität ab.

Aus den aufgeführten Gründen sollte das Verhalten eines $PbO/\gamma-Al_2O_3$ - und eines $NaOH/CaO$ -Katalysators in einer katalytischen Laborwirbelschicht bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Reaktionstemperatur, Eduktgaszusammensetzung und modifizierte Verweilzeit) und über längere Betriebszeiten untersucht werden. Außerdem sollte der CaO -Träger in der Wirbelschicht getestet werden. Um Verfälschungen durch mögliche Reaktionen im Gasraum ("freeboard") zu vermeiden, wurden Gasproben unmittelbar oberhalb der katalytischen Schüttung abgezogen. Bei Versuchen mit tiefen Reaktionstemperaturen (< 1000 K) wurden Konzentrationsprofile in der katalytischen Schüttung mittels eines Probenahmerohrs (siehe nächstes Kapitel Abb.3.4) gemessen. Bei höheren Temperaturen können die Produkte mit Sauerstoff im Probenahmerohr abreagieren, so daß es sinnvoller erschien diese Messungen auf den tieferen Temperaturbereich zu beschränken.

Strukturelle Charakterisierung von Katalysatoren

In diesem Abschnitt wird auf die Bestimmung von Texturparametern, BET-Oberflächen, Phasenzusammensetzungen, Oberflächen- und Volumen-Konzentrationen von Katalysatoren eingegangen.

Diese Untersuchungen sind zur Charakterisierung von Katalysatoren und für die mathematische Erfassung von Porendiffusionseffekten bei der reaktionstechnischen Simulation von Reaktoren, wenn die Reaktion transportlimitiert abläuft, nötig.

Bei Reaktionen an porösen heterogenen Katalysatoren muß das

Edukt von der Gasphase an die aktiven Zentren im Inneren des Feststoffs gelangen, um dort zu reagieren. Ist die Geschwindigkeit des Diffusionsvorgangs klein gegenüber der Reaktionsgeschwindigkeit, entstehen in den Poren des Katalysators Konzentrationsgradienten, wobei die Konzentration der Edukte von der Katalysatoroberfläche zum Zentrum des porösen Feststoff abnehmen. In diesem Fall ist die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und die Katalysatoroberfläche wird nicht vollständig ausgenutzt. Unter diesen Bedingungen kann nur eine effektive Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt werden, während in Abwesenheit von Transportlimitierung eine intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Das Verhältnis zwischen effektiver (r_{eff}) und intrinsischer (r) Reaktionsgeschwindigkeit ist der Porennutzungsgrad η .

$$\eta = \frac{r_{\text{eff}}}{r} \quad (9)$$

Der Porennutzungsgrad kann über den Weisz-Modul ψ' bestimmt werden /1/, der nur von experimentellen Größen abhängt:

$$\psi' = L_c \frac{m+1}{2} \frac{r_{\text{eff}}}{D^e C_i} \quad (10)$$

mit L_c : charakteristische Länge ($=V_p/S_p$; V_p : Volumen des Katalysatorteils, S_p : äußere Oberfläche), m : Reaktionsordnung und C_i : Konzentration der Komponente i .

Der effektive Diffusionskoeffizient D^e wird experimentell wie im nächsten Abschnitt beschrieben bestimmt und hängt von den Strukturparametern ϵ (Porosität des Katalysators) und τ (Labyrinthfaktor) ab.

Bestimmung der Texturparameter von heterogenen Katalysatoren

Die Texturparameter (ϵ/τ) des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysators

wurden in einen Einzelpellettdiffusionsreaktor /2/ über die Bestimmung des Knudsen-Diffusionskoeffizienten (D_K^e) und des effektiven Diffusionskoeffizienten (D^e) berechnet. Dabei ist ϵ der Porenvolumenanteil des Katalysators und τ der Tortuositätsfaktor, der ein Maß für die Abweichung einer realen Pore von einer idealen zylindrischen geraden Pore gibt. Im Übergangsgebiet von molekularer zu Knudsen-Diffusion ist der effektive Diffusionskoeffizient im Feststoff:

$$1/D^e = 1/D_K^e + 1/D_{iM}^e \quad (11)$$

Dabei ist D_{iM}^e der effektive molekulare Diffusionskoeffizient im Feststoff. Der molekulare Diffusionskoeffizient der Komponente i im Gasgemisch (D_{iM}) kann aus Literaturdaten /1/ berechnet werden und hängt mit dem effektiven molekularen Diffusionskoeffizienten über die Texturparameter zusammen:

$$D_{iM}^e = \epsilon/\tau \cdot D_{iM} \quad (12)$$

Aus den Gleichungen (11) und (12) kann dann ϵ/τ bestimmt werden.

Zur getrennten Bestimmung von Porosität und Tortuosität des $PbO/\gamma-Al_2O_3$ - und $NaOH/CaO$ -Katalysators wurde wie folgt vorgegangen:

- a) Zur Bestimmung der Volumenporosität wurden Pellets mit Flüssigkeit getränkt. Aus dem Pelletgewicht vor und nach der Tränkung, so wie der Dichte der Flüssigkeit, kann die Volumenporosität nach

$$\epsilon = \Delta m / (\rho_f \cdot V_p)$$

mit Δm : Gewichtsänderung, ρ_f : Dichte der Flüssigkeit und V_p : Volumen der Katalysatorpartikel berechnet werden.

- b) Zur Bestimmung des Tortuositätsfaktors wurde die Methode nach Kotter et al. /3/ herangezogen. Dabei werden die Katalysatorpellets mit n-Hexan getränkt. Dann wird die Kinetik des n-Hexanaustausches mit dem in seinen physikalischen Eigenschaften ähnlichen n-Heptan über die Molenbrüche beider Komponenten in Abhängigkeit der Zeit bestimmt. Aus der Anfangssteigung der Kurve n-Hexanmolenbruch als Funktion von $t^{1/2}$ (t: Zeitvariable) kann der Tortuositätsfaktor bestimmt werden.

Charakterisierung von Katalysatoren mittels XPS und XRD

Da aus der Literatur bekannt war, daß PbO-Katalysatoren einen Teil des Bleioxids durch Verdampfung verlieren (siehe Kapitel 1.1) und dadurch Änderungen in der Feststoffphase auftreten können, sollte auch die Zusammensetzung der kristallinen Phase dieser Katalysatoren vor und nach der Synthese bestimmt werden.

Die volumetrische Zusammensetzung der kristallinen Phase von PbO/ γ -Al₂O₃-Trägerkatalysatoren vor und nach Reaktion wurde mittels Röntgenstrahldiffraktometrie (XRD) bestimmt. Die XRD-Untersuchungen wurden mit einer Guinier-Kamera der Firma Nonius/Delft durchgeführt.

Die Bleikonzentration auf der Katalysatoroberfläche und auf inneren Schalen des Feststoffs wurde mittels XPS bestimmt. Mit dieser Methode wurde der Gesamtbleigehalt auf der Katalysatoroberfläche, sowie nach mechanischer Abtragung auch im Inneren der Katalysatorpellets, untersucht, um mögliche Profile in den Katalysatorpellets zu ermitteln.

Bestimmung des Gesamtbleigehalts von PbO/ γ -Al₂O₃-Trägerkatalysatoren

Der Gesamtbleigehalt des PbO/ γ -Al₂O₃-Trägerkatalysators wurde mit einer naßchemischen Methode vor und nach der Synthese bestimmt. Es sollte der PbO-Verlust durch die hohen Tempera-

turen bei der Reaktion ermittelt werden. Die Katalysatorpellets wurden in einen Mörser zerkleinert. Ungefähr 170 mg des Pulvers wurden in ein Porzelantiegel eingewogen und mit 5M HClO_4 versetzt. Der Tiegel wurde in einen Ölbad in 30 Minuten bis zum Rauchen gebracht. Dann wurde ca. 1 Minute stark rauchen gelassen und anschliessend wurde der Tiegel abgekühlt. Die Lösung wurde mit destilliertem Wasser verdünnt und vom ungelösten Rückstand abfiltriert. Die Lösung wurde schwach sauer gemacht und dann bis zum Sieden gebracht. Der warmen Lösung wurde Thioacetamid zugegeben und es bildete sich ein schwarzer PbS Niederschlag. Als sich der Niederschlag gesetzt hatte wurde erneut Thioacetamid zugegeben bis kein weiterer Niederschlag gebildet wurde. Der Niederschlag wurde über eine Glasfritte von der Lösung getrennt. Das PbS wurde im Trockenschrank getrocknet und die trockene Masse gravimetrisch bestimmt. Der ungelöste Rückstand wurde der Prozedur nochmals unterworfen um Bleirückstände zu lösen. Nach dieser Prozedur wurde im Rückstand ein Bleirestgehalt von weniger als 1 % vom Gesamtbleigehalt gefunden. Der Analysevorgang muß innerhalb eines Tages durchgeführt werden, da sonst die Möglichkeit einer Oxidation des Sulfits zum Sulfat besteht /4/.

Bestimmung der BET-Oberfläche

Die Oberfläche der Katalysatoren wurde mit einem Areamter der Firma Ströhlein nach der Einpunktmethode von Haul und Dümpgen /5/ durch Stickstoffadsorption nach der BET-Methode bestimmt.

Ermittlung von kinetischen Daten für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und den NaOH/CaO -Katalysator

Die Ermittlung von kinetischen Daten für die beiden Katalysatoren als Grundlage für reaktionstechnische Simualtionsberechnungen wurde in einen isothermen Laborfestbettreaktor durchgeführt. Dabei wurde die Gasphase im Reaktor klein ge-

halten, damit der Einfluß von möglichen Reaktionen in der homogenen Phase relativ zur heterogen katalysierten Aktivierung von Methan gering bleibt /6/. Die Versuche wurden integral und differentiell durchgeführt. Um eine formale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Methan und Sauerstoff abzuleiten wurden die Anfangskonzentrationen der Edukte, sowie die Temperatur geändert. Die Bereiche der einzelnen Variablen waren (siehe auch /6/):

$$0,05 \text{ bar} \leq p_{\text{O}_2}^0 \leq 0,1 \text{ bar}$$

$$0,5 \text{ bar} \leq p_{\text{CH}_4}^0 \leq 0,7 \text{ bar}$$

$$953 \text{ K} \leq T \leq 1073 \text{ K}$$

$$p_{\text{ges}} \cong 1 \text{ bar}$$

Zur Verdünnung wurde Stickstoff benutzt.

Mathematische Beschreibung der kinetischen Daten

Die experimentellen Daten aus den kinetischen Messungen wurden unter Zugrundelegung von Potenzansätzen für alle Reaktionsschritte angepaßt, weil eine direkte Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Partialdruck von Sauerstoff und Methan gefunden wurde. Die Ermittlung von optimalen Parametern wird mit einem Rechnerprogramm nach Bard /7/ durchgeführt, das eine Optimierungsroutine nach Gauss-Seidel benutzt. Die Integration wird mit einer Predictor-Korrector-Methode durchgeführt, während die Fehlerminimierung für jedes angepaßtes Profil über die Maximum-Likelihood-Methode (gewichtete Fehlerquadratsummenminimierung) erfolgt.

Die gemessenen Partialdruck-Verweilzeit-Profile für die einzelnen Komponenten werden unter Zugrundelegung eines pseudohomogenen isothermen Reaktormodells angepaßt. Die Gleichung hat für jede Komponente i die Form:

$$u \frac{dC_i}{dz} = R_i \quad \rho_{\text{Sch}} \quad (13)$$

Darin ist C_i die Konzentration der Komponente i in mol/m^3 , u die Gasgeschwindigkeit in m/s , z die axiale Koordinate in m , ρ_{Sch} die Schüttungsdichte in $\text{kg}_{\text{Kat}}/\text{m}^3$ und R_i die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i in $\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \text{ s})$. Die obige Gleichung kann nach Einführung der modifizierten Verweilzeit

$$m_{\text{kat}}/\nabla = \rho_{\text{Sch}} z/u \quad (14)$$

wie folgt umgeschrieben werden:

$$dC_i = R_i d(m_{\text{kat}}/\nabla) \quad (15)$$

In dieser Gleichung wird für die Anpassung von Partialdruckprofilen

$$C_i = p_i/(RT) \quad (16)$$

ersetzt und es bleibt:

$$dp_i = R_i (RT) d(m_{\text{kat}}/\nabla) \quad (17)$$

Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit R_i für jede Komponente des Reaktionssystems setzt sich aus den Reaktionsgeschwindigkeiten der Schritte, die zu ihrer Bildung und Abreaktion führen zusammen:

$$R_i = \sum_j v_{ij} r_j \quad (18)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_j hängen von den Partialdruck der Komponenten ab, die als Ausgangsprodukte in diesen Reaktionsschritt involviert sind.

$$r_j = k_j p_{\text{KW}}^{m_j} p_{\text{O}_2}^{n_j} \quad (19)$$

Durch Ersetzen von Gleichung (19) und (18) in Gleichung (17)

können die Parameter k_j , m_j und n_j (mit j = Reaktionsschritt im zugrundegelegten Reaktionsschema) durch Simultananpassung aller Partialdruckprofile als Funktion der modifizierten Verweilzeit bestimmt werden.

2.2 Fehlerberechnung

Die berechneten Größen S_i , X_i , Y_i , die über experimentelle Messungen über Beziehungen der Art

$$y = f(x_i) \quad (20)$$

bestimmt wurden, sind, sofern systematische Fehler ausgeschlossen werden können, mit statistischen Fehlern behaftet. Ein Schätzwert der Standardabweichung der berechneten Größen y kann über das Gauss'sche Fehlerfortpflanzungsgesetz aus den Schätzwerten der Standardabweichung der Größen x_i berechnet werden.

$$s_y^2 = \sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 s_{x_i}^2 \quad (21)$$

Der Vertrauensbereich der Größe $\bar{y}$ kann dann wie folgt berechnet werden:

$$\bar{y} - t(\alpha, \nu) s/m^{0,5} \leq \bar{y} \leq \bar{y} + t(\alpha, \nu) s/m^{0,5}$$

Dabei ist m die Zahl der Messungen aus denen der Mittelwert $\bar{y}$ berechnet wird, $t(\alpha, \nu)$ der Wert der Student-Verteilung mit ν Freiheitsgraden und einem Signifikanzniveau $1-\alpha$. Der Wert der Student-Verteilung t wird aus Tabellen entnommen /8/.

Die relativen Fehler der experimentell bestimmten Parameter und die der daraus berechneten Größen S_i , X_i und Y_i sind mit einer statistischen Sicherheit von 99% in Tabelle 2.1 angegeben.

Tabelle 2.1

Relative Fehler (für eine statistische Sicherheit von 99%)
der experimentellen Parameter und berechneten Größen

	rel. Fehler %
$\dot{V}$ (m ³ /s)	6
$m_{\text{kat}}/\dot{V}$ (g s/ml)	6
CH ₄ /O ₂ (-)	6
C _i (mol/m ³)	3
$\bar{C}_2/C_2$ (-)	10
X _{O₂} (%)	5
X _{CH₄} (%)	10
S _{C₂+} (%)	8
Y _{C₂+} (%)	15

Literatur zu Kapitel 2

1. C.N. Satterfield
"Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T.
Press, Massachusetts, 1970
2. R. von Hoiningen
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie,
Ruhr-Universität Bochum, 1987
3. M. Kotter, P. Lovera, L. Riekert
Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem., 80, 61 (1976)
4. G. Jander, E. Blasius
"Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum",
11. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1980
5. R. Haul, G. Dümbgen
Chem.-Ing.-Tech., 32, 349 (1960)
6. L. Lehmann
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie,
Ruhr-Universität Bochum, 1988
7. Y. Bard
"Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New
York, 1974
8. G.E.P. Box, W.G. Hunter, J.S. Hunter
"Statistics for Experimenters", John Wiley & Sons, New
York, 1978

3. Experimentelles

Einführend wird in diesem Kapitel auf die Herstellung des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und NaOH/CaO -Katalysators, sowie des unbeladenen CaO -Trägers eingegangen. Danach soll die für die Messungen aufgebaute Apparatur mit ihren verschiedenen Bestandteilen beschrieben werden. Abschließend wird auf die Bereiche der eingestellten Betriebsbedingungen eingegangen.

3.1 Verwendete Katalysatoren

Für die Untersuchungen wurden zwei Chargen eines $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und eine eines NaOH/CaO -Katalysators eingesetzt. Diese Katalysatoren wurden durch Trockenimprägnierung von geeigneten Trägern ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Ca}(\text{OH})_2$) mit wässrigen Lösungen der aktiven Komponente ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ bzw. NaOH) hergestellt. Für diese Katalysatoren wird im nächsten Abschnitt der genaue Herstellungsvorgang angegeben.

Der weiterhin in der katalytischen Wirbelschicht eingesetzte CaO -Träger wurde aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hergestellt.

$\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysatoren

Für die Versuche mit PbO -Katalysatoren wurden zwei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger der Firma Merck gewählt mit einem mittleren Korndurchmesser von ca. $100\text{ }\mu\text{m}$. Dabei handelte es sich um ein basisches Aluminiumoxid (Art. Nr. 1076), daß nach Herstellerangaben in wässriger Aufschlämmung einen pH-Wert von $9,0 \pm 0,5$ hatte und um ein schwach saures ($\text{pH} = 3\text{--}4$, siehe /7/ Kapitel 1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Art. Nr. 1095). Die charakteristischen Daten beider Träger sind in Tabelle 3.1 angegeben. Die Katalysatoren aus beiden Träger wurden nach derselben Methode hergestellt, so daß diese hier für beide gemeinsam erläutert wird. Danach werden die charakteristischen Daten beider Katalysatoren mitgeteilt.

Tabelle 3.1. Charakteristische Daten der γ - Al_2O_3 -Träger

	basischer Träger γ - Al_2O_3 (bas.)	saurer Träger γ - Al_2O_3 (acid)
Korngröße (μm)	63-200	63-150
BET-Oberfläche (m^2/g)	120	100-130
mittlerer Porenradius (nm)	4,5	4,5
Dichte (g/cm^3)	2.12	2.11

Zur Imprägnierung der Träger wurde eine wässrige 1 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hergestellt. Eine abgewogene Menge Träger wurde in einer Porzellanschüssel unter ständigem Umrühren mit der Bleinitratlösung imprägniert, bis der Träger keine weitere Flüssigkeit mehr aufnehmen konnte. Danach wurde der nasse Träger bei 400 K getrocknet. Die Imprägnierung wurde wiederholt, bis der Träger eine $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Menge aufgenommen hatte, die 36 Ma.-% PbO entsprach. Der Vorkatalysator wurde bei 400 K getrocknet und anschließend bei 1073 K während 20 Stunden unter Luftstrom kalziniert, um $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ in PbO zu konvertieren.

Die charakteristischen Daten beider PbO -Katalysatoren sind in Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.2. Charakteristische Daten beider PbO - Al_2O_3 -Trägerkatalysatoren

	Pb 1	Pb 2
Träger	γ - Al_2O_3 (bas.)	γ - Al_2O_3 (acide)
PbO -Gehalt (Ma.-%)	36	36
BET-Oberfläche (m^2/g)	11	10
Dichte (g/cm^3)	3.15	3.09

Für die Versuche in der katalytischen Laborwirbelschicht wurde der Katalysator in feinkörniger Form eingesetzt. Für den

integralen Festbettreaktor wurden Pellets aus Katalysator Pb 2 bei 100 bar Preßdruck hergestellt. Diese Pellets wurden wieder bei 1073 K während 20 Stunden unter Luftstrom kalziniert, damit sich durch Sintervorgänge die Porenstruktur verfestigt. Die charakteristischen Daten der Pellets sind in Tabelle 3.3 angegeben.

Tabelle 3.3. Charakteristische Daten der $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pellets

Form	Zylinder
Preßdruck (bar)	100
Höhe	2,7 mm
Durchmesser	3,6 mm
Dichte (g/cm^3)	2,77
BET-Oberfläche (m^2/g)	12
ϵ/τ	0,09
ϵ	0,5

CaO-Katalysator

Für die Herstellung des CaO-Katalysators wurde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der Firma Wülfrath (Siebfraktion 250-355 μm) bei 873 K in einem Luftstrom während 18 Stunden kalziniert. Calciumhydroxid gibt bei 853 K Wasser unter Bildung von Calciumoxid ab. Der Katalysator wurde dann ohne weiterer Behandlung in der Wirbelschicht getestet. Die BET-Oberfläche des frischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ betrug 16,5 m^2/g , während das kalzinierte Produkt und der gebrauchte CaO-Katalysator eine Oberfläche < 1 m^2/g aufwies.

NaOH/CaO-Katalysator

Der NaOH/CaO-Katalysator wurde durch Trockenimprägnierung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ der Firma Wülfrath ($d_p = 250\text{-}355\mu\text{m}$) mit einer wässrigen 2,1 M NaOH-Lösung hergestellt. Eine abgewogene Menge $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde mit dem Volumen Lösung imprägniert, das es aufnehmen konnte, ohne das sich eine flüssige Phase bil-

dete. Danach betrug die Beladung des Katalysators 11 Mol-% NaOH/CaO. Der nasse Katalysatorvorläufer wurde bei 400 K getrocknet und anschliessend während 20 Stunden bei 873 K in einem Luftstrom kalziniert, um Calciumhydroxid in Calciumoxid umzuwandeln. In der Tabelle 3.4 sind die Daten des NaOH/CaO-Katalysators aufgelistet.

Tabelle 3.4. Charakteristische Daten des NaOH/CaO-Katalysators

Träger	CaO (durch Kalzinieren von Ca(OH)_2 gebildet)
Aktive Komponente	11 Mol-% NaOH
Korndurchmesser (μm)	250-355
Dichte (g/cm^3)	1,68
BET-Oberfläche (m^2/g)	1
ϵ	0,32
τ	25

3.2 Versuchsanordnung

In diesem Abschnitt soll die für die Versuche benutzte Laboranordnung mit den beiden Reaktoren beschrieben werden. Sie besteht im wesentlichen aus drei Hauptteilen: i) Gasversorgung, ii) Reaktoren und iii) Analytik. In Abbildung 3.1 wird ein Übersichtsschema der Apparatur gezeigt. Die einzelnen Teile werden nachfolgend näher beschrieben.

Gasversorgung

Die verwendeten Gase Methan 2.5, synthetische Luft und Stickstoff 4.0 wurden aus 50 Liter Stahlflaschen entnommen. Der Druck wurde über Druckminderer reguliert und die Volumenströme über geeichte Rotameter R1, R2 und R3 der Firma Rota eingestellt.

Reaktoren

Der Gasstrom kann wahlweise durch Öffnen oder Schließen der Ventile V4 und V5 einem der beiden Reaktoren zugeleitet werden. Beide Reaktoren sind aus Quarz gebaut. Es wurde überall dort, wo hohe Betriebstemperaturen herrschen, auf Metallbauteile verzichtet, da bekannt ist, daß Stahl die Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Sauerstoff induziert.

Der Festbettreaktor (FB) hat eine Länge von ca. 50 cm und ein Durchmesser von 1,5 cm (siehe Abbildung 3.2). Die katalytische Schüttung war höchstens 10 cm lang. Diese wurde nicht mit Quarz verdünnt. Der Rest des Rohres war mit Quarz derselben Teilchengröße wie die Katalysatorpellets ($d_p = 3,5$ mm) gefüllt. Der Teil der Quarzschüttung vor dem Katalysator diente als Vorheizzone für die eintretenden kalten Gase. Die Quarzschüttung, die der Katalysatorschüttung nachgeschaltet war, wurde möglichst kurz gehalten; sie war nicht länger als 10 cm. Bei längeren Quarzschüttungen könnte bei unvollständigem Sauerstoffumsatz in der Katalysatorschüttung die Reaktion in der nachgeschalteten Zone weiter ablaufen. In der Mitte des Reaktors steckte eine Quarzkapillare ($d = 1$ mm), in der ein Thermoelement verschoben werden konnte. Dieses war an ein digitales Thermometer der Firma Rössel Meßtechnik angeschlossen. Damit wurde das axiale Temperaturprofil im Festbettreaktor aufgenommen. Der Festbettreaktor steckte in einen Keramikofen. Durch die stark exotherme Reaktion stellen sich starke axiale Temperaturprofile an der Ofenwand ein. Für eine erfolgreiche Modellierung des Wärmeübergangs zwischen Katalysatorschüttung und Wand muß das Temperaturprofil an der Außenwand des Reaktors gemessen und für die Simulation vorgegeben werden. Dafür wurde zwischen Reaktor und Ofenwand eine weitere Quarzkapillare ($d = 1$ mm) angebracht, in der, durch ein verschiebbares Thermoelement, die Temperatur gemessen wurde.

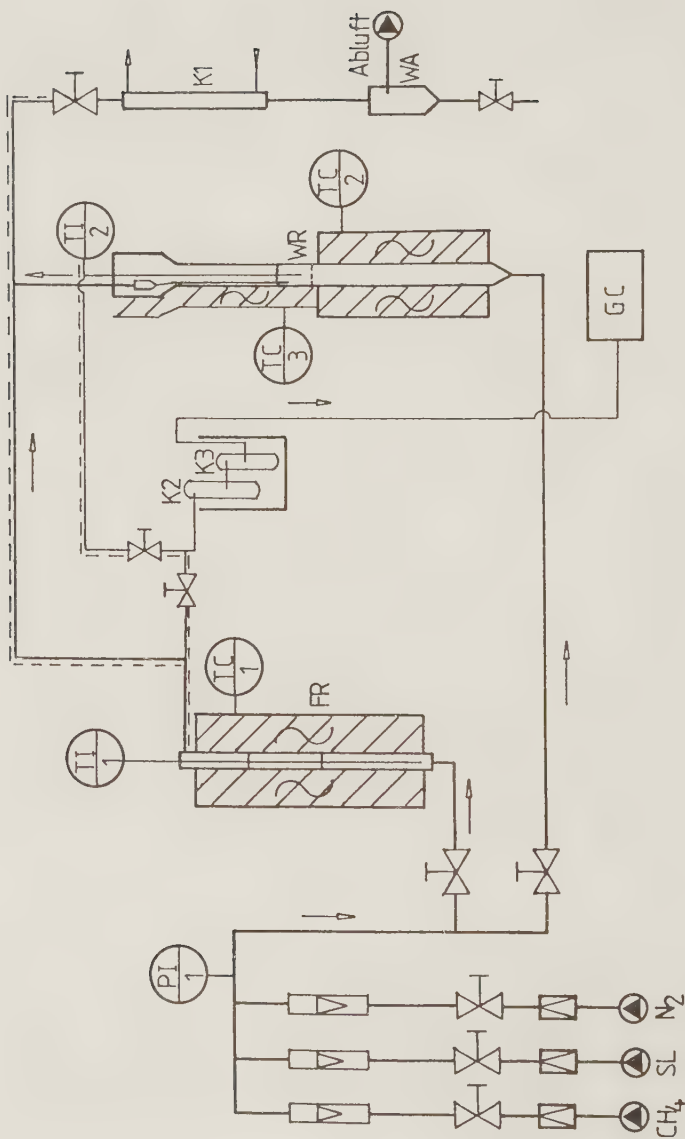


Abbildung 3.1. Schematische Darstellung der Apparatur (FR: Festbettreaktor, WR: Wirbelschichtreaktor)

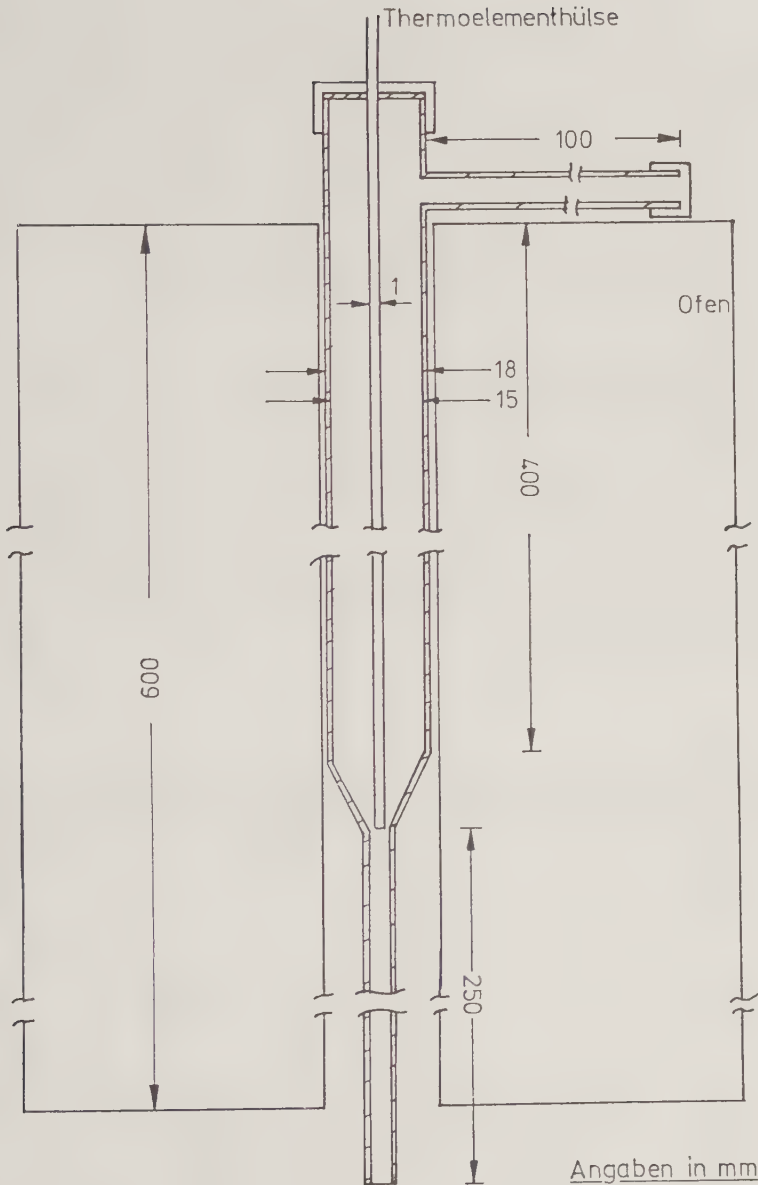


Abbildung 3.2. Schematische Darstellung des Festbettreaktors

Der Hauptgasstrom fließt vom Festbettreaktor durch den Kondensator K1, wo der Strom von Reaktionswasser befreit wird. Das Produktgas strömt dann in die Abgasleitung. Vor der Wasserdampfkondensation wird vom Hauptgasstrom ein Teilstrom durch Öffnen des Ventils V6 (Ventil V7 bleibt geschlossen) abgezweigt. Das Reaktionswasser wird vom Teilstrom in den durch Eis gekühlten Kondensatoren K2 und K3 getrennt. Der wasserfreie Teilstrom wird der Analytik zugeleitet.

Der Wirbelschichtreaktor (siehe Abbildung 3.3) wurde auch vollständig aus Quarz gebaut. Der Reaktor hat eine Höhe von ca. 2 m und einen Durchmesser von 5 cm. Im unteren Teil wird das kalte Gasgemisch in einer 80 cm langen Vorheizzone (VH) auf ca. 700 K aufgeheizt. Höhere Temperaturen sind wegen der Abreaktion von Methan und Sauerstoff in der homogenen Gasphase nicht zu empfehlen, wie es Vorversuche gezeigt hatten (siehe Tabelle 3.5). Das vorgeheizte Gas wird über eine poröse Quarzplatte, die als Gasverteiler dient, in die katalytische Wirbelschicht (WR) geleitet. Die Zone der katalyti-

Tabelle 3.5

Vorversuche zur Bestimmung des Ausmaßes der Gasphasenreaktion in der Vorheizzone des Wirbelschichtreaktors

T ¹ K	CH ₄ /O ₂ -	$\dot{V}$ Nl/h	X _{O₂} ² %	S _{C₂} %	$\bar{C}_2/C_2$ -
873	5,5	130	8,4	55	0,42
973	4,4	130	97	36	3,2
973	4,1	130	96	35	4,5
973	4,0	131	98	33	3,6
973	2,3	193	100	14	8,8

¹ Reglereinstellung; aus apparativen Gründen ist die Temperaturmessung in der Vorheizzone nicht möglich

² Gasproben wurden oberhalb des Gasverteilers entnommen

schen Schüttung wird mit einem Heizmantel auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Das "freeboard" (FB) ist auch beheizt (400 K) um Wasserdampfkondensation zu vermeiden. Der

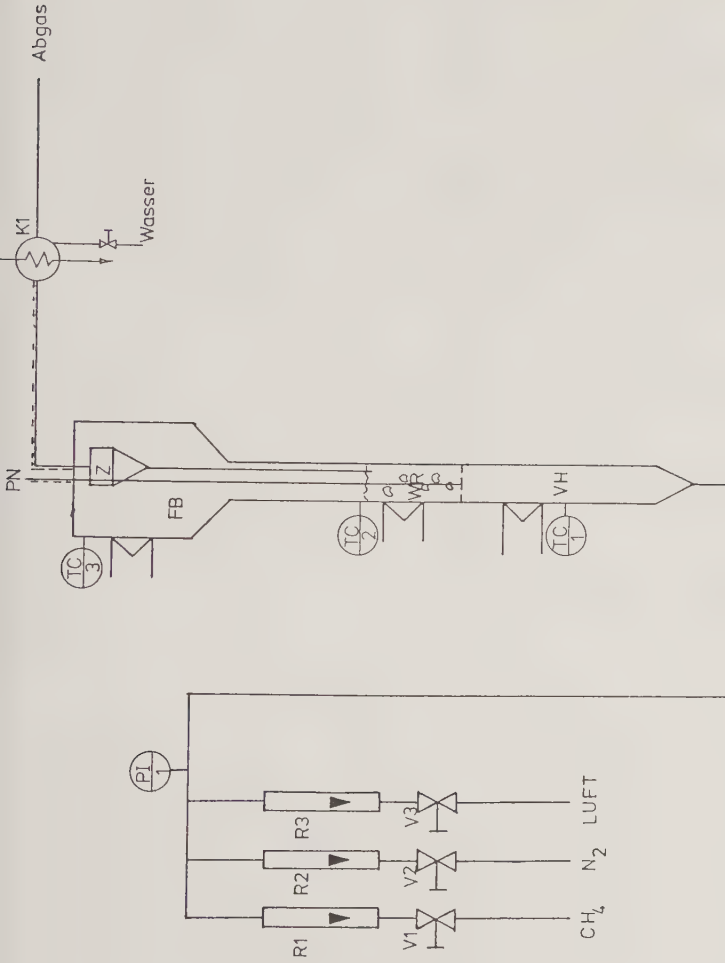


Abbildung 3.3. Schematische Darstellung des Wirbelschichtreaktors
(PN: Probennehmerrohr, Z: Zyktron, FB: "freeboard", WR: Wirbelschicht,
VH: Vorheizzone)

Hauptgasstrom fließt über einen Zyklon (Z in Abbildung 3.3), wo er von ausgetragenen Feststoffteilchen getrennt wird, zum Kondensator K1. Dort wird Wasser auskondensiert. Dann wird der Gasstrom ins Abgas geleitet. In der katalytischen Wirbelschicht steckt ein Probenahmerohr (PN), das in axialer Richtung verschoben werden kann (siehe Abbildung 3.4). Dieses Rohr ist aus Quarz gebaut. Am unteren Ende des Probenahmerohrs ist eine Quarzfritte angebracht. Durch den Überdruck im System können mit geöffneten Ventil V7 (Abbildung 3.1) Gasproben aus verschiedenen Höhen in der katalytischen Wirbelschicht der Analytik zugeleitet werden. Im Probenahmerohr steckt ein Thermoelement, das es ermöglicht axiale Temperaturprofile in der katalytischen Wirbelschicht aufzunehmen. Dieses Thermoelement wird während der Probenahme aus dem Rohr entfernt. Das Thermoelement hat einen Metallmantel, der bei den hohen Temperaturen durchaus die Durchoxidation der Kohlenwasserstoffe im Probenahmerohr verursachen kann.

Es bestand darüberhinaus die Möglichkeit, beide Reaktoren in Serie zu schalten; wahlweise konnte der Festbett- oder der Wirbelschichtreaktor als erste Reaktionsstufe benutzt werden. Nach dem ersten Reaktor wurde aus dem Produktstrom Wasser auskondensiert; diesem Gasstrom wurde über einen weiteren Rotameter R4 Luft zugeführt, um ihn schließlich in den zweiten Reaktor zu leiten. Vor und nach jeden Reaktor konnten Gasproben entnommen werden.

Analytik

Der wasserfreie Produktgasstrom wurde mit einem Mehrsäulen-Gaschromatograph (Typ Carle) analysiert. Dieses Gerät arbeitet isotherm bei 326 K und ist mit vier gepackten Säulen in Verbindung mit zwei multifunktions-Probenahmeventilen und einem Säulenschaltungsventil ausgerüstet. Das Gerät verfügt auch über ein Wasserstoffaustauschsystem (HTS) zur Bestimmung von Wasserstoff. Dabei fließt das Trägergas (Helium) mit der wasserstoffhaltigen Gasprobe in ein auf 873 K ge-

heiztes Pd-Rohr. Darin diffundiert der Wasserstoff in einen Stickstoffstrom, der in Gegenstrom zum Helium fließt. Der Stickstoffstrom wird dem Detektor (WLD) zugeleitet. Ein Übersichtsschema des Geräts ist in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Die Probenahmen und alle Säulenschaltungen erfolgen automatisch. In Tabelle 3.6 sind die Säulen und eine typische Analysensequenz angegeben. Das Ventil V1 schickt die Proben zu den in Serie geschalteten Säulen 1A und 1B, die zur Koh-

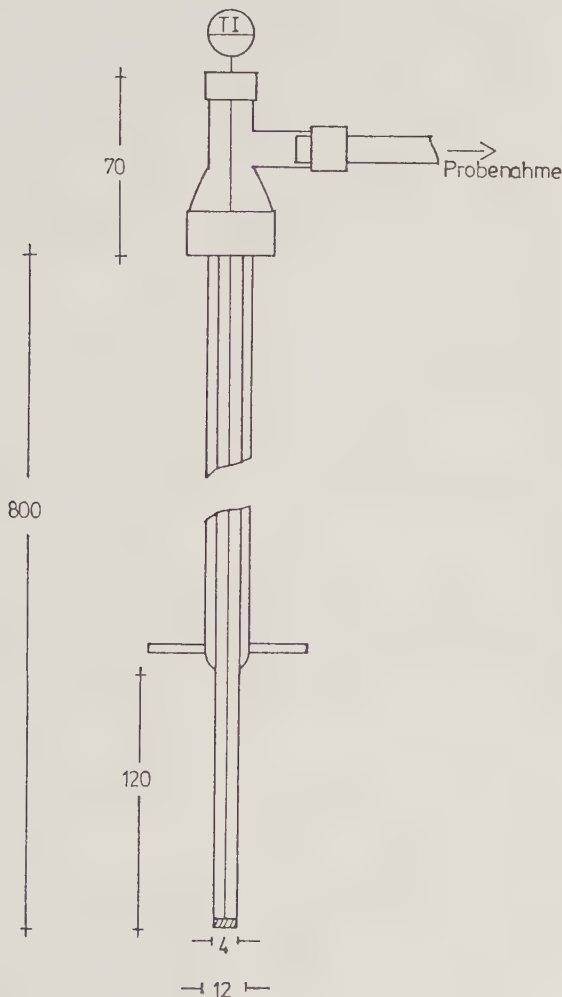


Abbildung 3.4. Schematische Darstellung des Probenahmerohrs
(Alle Maße in mm)

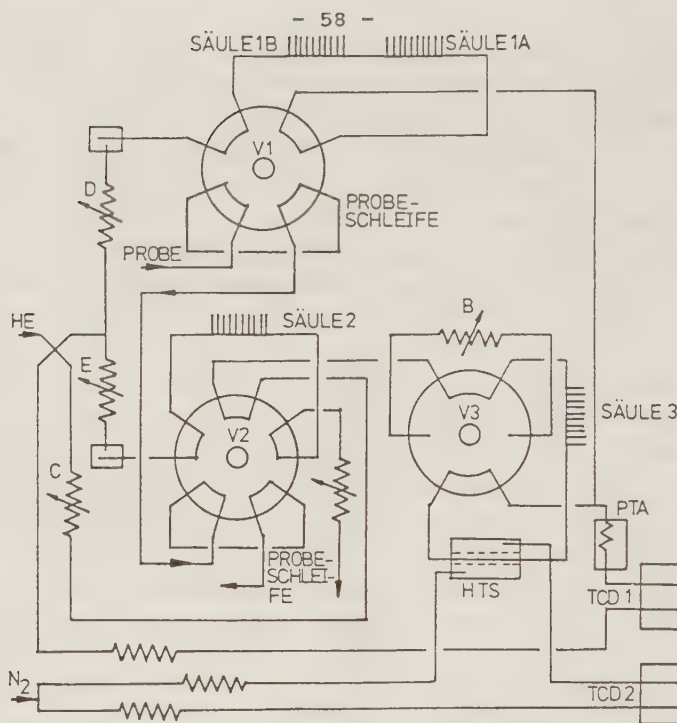
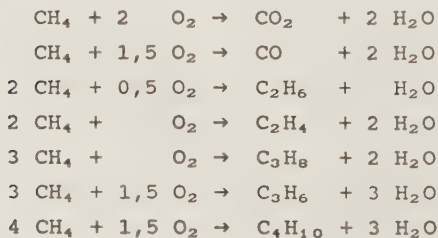


Abbildung 3.5. Übersichtsschema des Carle-Gaschromatographen

lenwasserstofftrennung (hier wird C_3 bis C_5 getrennt) ausgelegt sind. Das Ventil V2 schickt die Proben zu Säulen 2 und 3, wo H_2 , CO_2 , Ethylen, Ethan, O_2 , N_2 , CH_4 und CO getrennt werden. Die Säulen 1A und 1B sind mit den Säulen 2 und 3 parallel geschaltet. Ein typisches Chromatogramm ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Das auskondensierte Wasser wird über die Stöchiometrie folgender Reaktionen berechnet.





$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 (p_{\text{CO}_2} - p_{\text{H}_2}) + 2 (p_{\text{CO}} - p_{\text{H}_2}) + p_{\text{C}_2\text{H}_6} + 2 p_{\text{C}_2\text{H}_4} + \\ + 2 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 3 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 3 p_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + 4 p_{\text{C}_4\text{H}_8} - p_{\text{H}_2}$$

Tabelle 3.6

Analysensequenz, Säulenmaterial und Trennung der einzelnen Gaskomponenten an dem CARLE-Gaschromatographen

Säule		1A & 1B	2	3
Sek.	Ventil	A:EEA & Squalene	13 x Molecular	
	Position	B:Porasil C	Porapak N	Sieve
1	V1 CW	Probenahme	Paralell zu 1A & 1B	
	V2 CCW	—————→	—————→	
	V3 CCW	Det.		Det.
2	V1 CW	Beendet Tren-	Porbenahme	
	V2 CW	nung bis C ₅	—————→	
	V3 CCW	————→ Det.		Det.
3	V1 CCW	Gasrückfüh-		H ₂ -Trennung
	V2 CW	rung	—————→	
	V3 CCW	Det. ←——		Det.
4	V1 CCW	Gasrückfüh-	Trennt CO ₂ ,	Speichert O ₂
	V2 CW	rung	C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂	N ₂ , CH ₄ , CO
	V3 CW	Det. ←——	————→ Det.	Bypass
5	V1 CCW	Gasrückfüh-	Gasrückfüh-	Speichert O ₂
	V2 CW	rung	rung	N ₂ , CH ₄ , CO
	V3 CW	Det. ←——	Vent. ←——	Bypass
6	V1 CCW	Gasrückfüh-	Gasrückfüh-	Trennt O ₂ , N ₂
	V2 CCW	rung	rung	CH ₄ und CO
	V3 CCW	Det. ←——	Vent. ←——	————→ Det.

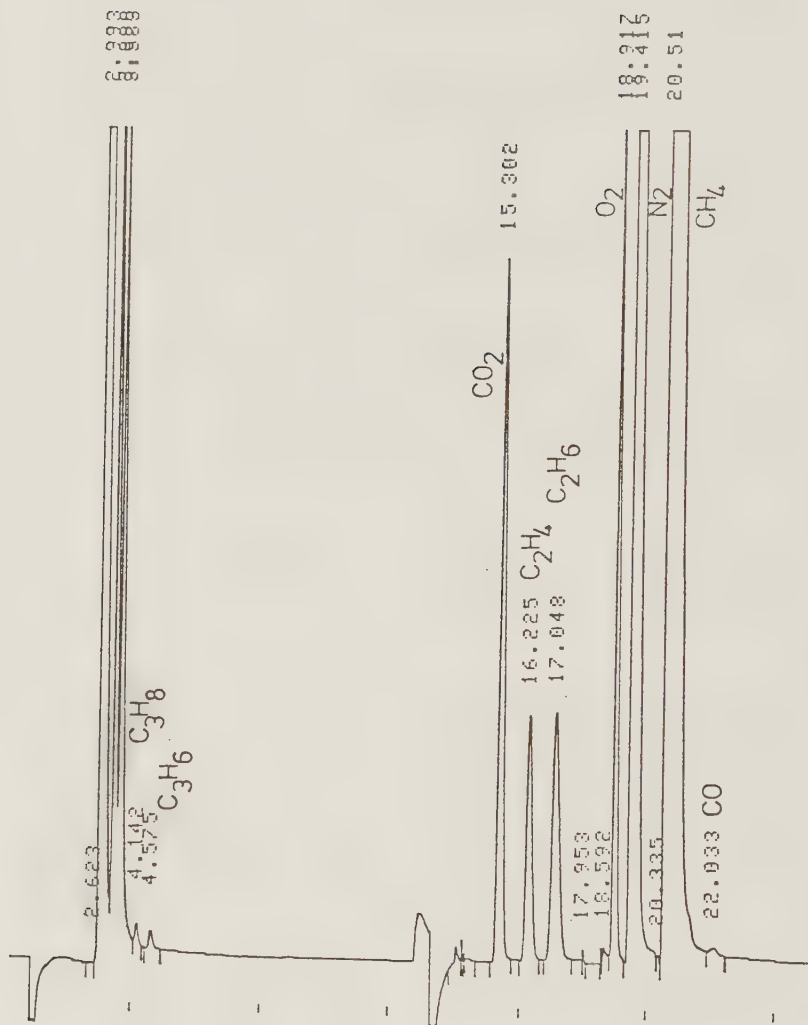


Abbildung 3.6. Musterchromatogramm des Produktgases (nicht gekennzeichnete Peaks sind Summenpeaks und werden für die Auswertung nicht herangezogen)

3.3 Versuchsplan

In diesem Abschnitt soll auf die wichtigsten Betriebsvariablen zur Untersuchung des Verhaltens der $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, NaOH/CaO - und CaO -Katalysatoren eingegangen werden.

Aus der Literatur (siehe Kapitel 1.1) ist bekannt, daß diese Katalysatoren im Temperaturbereich zwischen 923 bis 1073 K gute Aktivitäten und Selektivitäten zu den C_2 .-Kohlenwasserstoffen aufweisen; die C_2 .-Selektivität nimmt mit steigender Temperatur und abnehmenden Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch zu. Weiterhin wurden diese Katalysatoren in den Mikrolaborreaktoren meist unter Standardreaktionsbedingungen ($T = 1013 \text{ K}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 9\text{-}10$ und $X_{\text{O}_2} > 90\%$) getestet. In dieser Arbeit sollte das Verhalten der $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, NaOH/CaO - und CaO -Katalysatoren in dem nicht-isothermen Festbettreaktor und in der katalytischen Wirbelschicht im gleichen Temperaturbereich (923-1073 K) und bei Methan-Sauerstoffverhältnissen zwischen 3-20 untersucht werden. Dabei sollte die modifizierte Verweilzeit so eingestellt werden, daß der Sauerstoffumsatzgrad weitgehend vollständig war. Es sollte insbesondere die Änderung der C_2 .-Selektivität, sowie das sich einstellende Ethylen-Ethan-Verhältnis, bei den unterschiedlichen Bedingungen untersucht werden.

Für den nicht-isothermen Festbettreaktor wurden die Versuche nur mit tiefen Eingangstemperaturen gefahren ($T < 1070 \text{ K}$), da sonst durch die starke Wärmetönung zu hohe Temperaturen in der Katalysatorschüttung erreicht würden, was zur schnellen Desaktivierung der Katalysatoren geführt hätte. Es sollten keine Temperaturen über 1100 K in der katalytischen Schüttung erreicht werden (PbO verdampft bei 1161 K und hat schon bei tieferen Temperaturen einen hohen Dampfdruck).

Die Betriebsbedingungen für den Festbettreaktor wurden beim Einsatz von Methan-Luftgemischen zwischen folgenden Grenzen variiert:

$$\begin{aligned}
 0,18 \text{ g s/ml} &< m_{\text{kat}}/\bar{V} < 0,85 \text{ g s/ml} \\
 9,0 \text{ g} &< m_{\text{Kat}} < 19 \text{ g} \\
 5 \text{ cm} &< L_{\text{Sch}} < 9 \text{ cm} \\
 760 \text{ K} &< T_{\text{O}} < 1070 \text{ K} \\
 5 &< \text{CH}_4/\text{O}_2 < 20
 \end{aligned}$$

beim Einsatz von Erdgas-Luftgemischen wurden folgende Bedingungen eingestellt

$$\begin{aligned}
 m_{\text{kat}}/\bar{V} &\cong 0,30 \text{ g s/ml} \\
 m_{\text{Kat}} &= 14 \text{ g} \\
 L_{\text{Sch}} &= 7 \text{ cm} \\
 868 \text{ K} &< T_{\text{O}} < 958 \text{ K} \\
 8 &< \text{CH}_4/\text{O}_2 < 20
 \end{aligned}$$

und für die katalytische Wirbelschicht:

$$\begin{aligned}
 0,4 \text{ g s ml} &< m_{\text{kat}}/\bar{V} < 2 \text{ g s/ml} \\
 50 \text{ g} &< m_{\text{Kat}} < 150 \text{ g} \\
 773 \text{ K} &< T_{\text{R}} < 1110 \text{ K} \\
 3 &< \text{CH}_4/\text{O}_2 < 11.
 \end{aligned}$$

4. Einfluß der Reaktionsbedingungen und der Reaktionsführung auf den Reaktionsablauf der oxidativen Methankopplung für verschiedene Katalysatoren

Es werden die Ergebnisse zum Verhalten der $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -, NaOH/CaO - und CaO -Katalysatoren im nicht-isothermen Festbettreaktor und in der katalytischen Wirbelschicht vorgestellt und diskutiert. Das Kapitel ist in zwei überordnete Abschnitte aufgeteilt. Das erste Unterkapitel beschäftigt sich mit dem Langzeitverhalten der Katalysatoren in den Laborreaktoren und im zweiten wird der Einfluß der Betriebsbedingungen (Temperatur, Methan/Sauerstoff-Verhältnis, modifizierte Verweilzeit) und Reaktionsführung auf das Verhalten der getesteten Katalysatoren im Hinblick auf die Produktverteilung untersucht.

Im Unterkapitel zur Katalysatordeaktivierung werden zuerst die Untersuchungen mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator im nicht-isothermen Festbett und dann in der katalytischen Wirbelschicht mitgeteilt; anschließend wird das Langzeitverhalten des NaOH/CaO -Katalysators in beiden Reaktoren behandelt.

Die Ergebnisse zum Verhalten der getesteten Katalysatoren in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen (Temperatur, Methan/Sauerstoffverhältnis, modifizierte Verweilzeit) und der Reaktionsführung werden im zweiten Unterkapitel in folgender Reihenfolge mitgeteilt und diskutiert:

a. $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator im nicht-isothermen Festbettreaktor mit Methan/Luft- und Erdgas/Luft-Gemischen und in der katalytischen Wirbelschicht mit Methan/Luft-Gemischen. Anschließend werden Ergebnisse von Versuche, die mit beiden Reaktoren in Serie geschaltet und mit Luft-zwischenzuführung durchgeführt wurden, vorgestellt.

b. CaO -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht.

c. NaOH/CaO -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht.

Für jede Meßreihe wird einleitend das Ziel der durchgeführten Versuche erläutert und die experimentellen Bedingungen mitgeteilt. Anschließend werden die Meßergebnisse vorgestellt und diskutiert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird nochmals zusammenfassend eine Diskussion der Ergebnisse durchgeführt.

4.1 Katalysatordeaktivierung

Es wird in diesem Unterkapitel das Langzeitverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und NaOH/CaO -Katalysators im nicht-isothermen Festbettreaktor und in der katalytischen Wirbelschicht untersucht. Dabei wird in beiden Reaktionssystemen die Änderung der Produktverteilung über längere Zeiträume (bis zu 270 Stunden) bei konstanten Betriebsbedingungen verfolgt. Beim Einsatz des nicht-isothermen Festbettreaktors wurden auch die axialen Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung über die Versuchsdauer gemessen, weil daraus Schlüsse über den Deaktivierungsmechanismus gezogen werden können. Insbesondere sind die Ergebnisse dieser Art von Versuche für den technischen Einsatz dieser Katalysatoren von Bedeutung, um Änderungen der Selektivität und Aktivität mit der Betriebsdauer vorausszusagen.

In den nächsten beiden Abschnitten wird das Langzeitverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators und des NaOH/CaO -Katalysators erläutert.

4.1.1 Deaktivierungsverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysators

In der Literatur (siehe Kapitel 1.1) wird über die Deaktivierung von $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysatoren in isothermen Mikrolaborreaktoren berichtet, und als Ursache der Abnahme der Katalysatoraktivität und Selektivität mit der Betriebs-

zeit wird der Bleioxidverlust durch Verdampfung aufgeführt. Der Bleioxidgehalt der eingesetzten Katalysatoren vor und nach dem Betrieb wurde nur von einer Arbeitsgruppe untersucht (/44/ in Kapitel 1). Röntgenuntersuchungen dieser Katalysatoren haben gezeigt, daß die kristalline Phase meist aus Bleioxidaluminaten besteht. Die untersuchten PbO-Katalysatoren wurden bislang nicht vor und nach der Synthese charakterisiert.

Ziel der durchzuführenden Langzeitversuche war es, das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysators im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor und in der katalytischen Wirbelschicht über längere Betriebszeiten zu erfassen. Für die im Festbettreaktor eingesetzten Katalysatorpellets sollte darüber hinaus vor und nach der Synthese die BET-Oberfläche, der Bleioxidgehalt der Pellets, die Zusammensetzung der kristallinen Phase und die Bleioxidkonzentration auf der Oberfläche bestimmt werden. Die Untersuchungsmethoden wurden im Kapitel 2.1 erläutert.

Langzeitverhalten des PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysators im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor

Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens eines PbO/ γ -Al₂O₃-Trägerkatalysators (Pellets) bei der oxidativen Kopplung von Methan mit Sauerstoff wurde ein Versuch in einem integralen nicht-isothermen Festbettreaktor über einen Zeitraum von 270 Stunden durchgeführt.

Der kalte Quarzreaktor wurde mit 16,4 g PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysatorpellets (siehe Tabelle 3.3) gefüllt. Dies ergab eine Schüttung von 8 cm Länge (siehe Abbildung 4.1). Die mit Quarz gefüllte Vorheizzone hatte eine Länge von ca. 25 cm und die nachgeschaltete Quarzschüttung war 8 cm lang. Der Ofen wurde auf 873 K aufgeheizt. Nachdem die Betriebstemperatur nach ca. 8 Stunden konstant war, wurde der Reaktor ein-

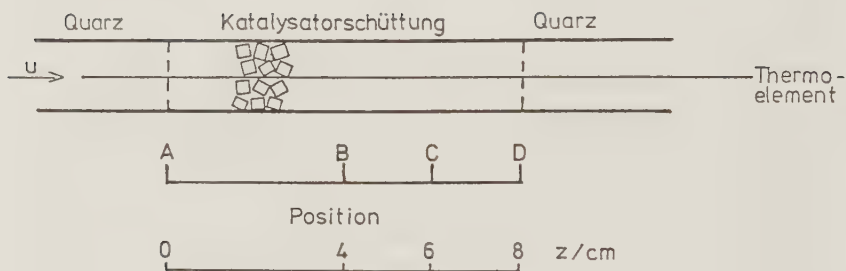


Abbildung 4.1. Integraler Festbettreaktor

geführt und ein geringer Stickstoffstrom eingestellt. Dann wurde Methan und Luft im Verhältnis 20 zugeführt und der Stickstoffstrom abgestellt. Von diesem Zeitpunkt an wurde die maximale Temperatur im Reaktor verfolgt. Nach Stabilisierung des Temperaturmaximums wurde der Luftstrom schrittweise erhöht, bis das Methan/Sauerstoff-Verhältnis einen Wert von 9 erreicht hatte. Dieses Verfahren war nötig, da die Zugabe von geringeren Methan/Sauerstoff-Verhältnissen (also eine höhere Sauerstoffkonzentration) beim Start der Reaktion in den Reaktor sprunghafte Temperaturerhöhungen verursachen würde. Der verwendete Ofen reagiert langsam auf Temperaturänderungen im Reaktor, wenn dieser abgekühlt werden muß. Deswegen würden schnelle Temperaturerhöhungen in der Katalysatorschüttung nur langsam durch die Temperaturregelung korrigiert. Für den Fall, daß die Temperatur in der Schüttung ungewollt steigt, ist es vorteilhafter, eine Ab-

Kühlung durch Stickstoffzufuhr zu erreichen. Die gesamte Anfahrfahrprozedur dauerte ca. 3 Stunden.

Nach der vorgegebenen Anfahrfahrprozedur wurden die Reaktionsbedingungen konstant bei

$$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 9$$

$$m_{\text{kat}}/\bar{V}_{\text{STP}} = 0,75 \text{ gs/ml}$$

$$T_o = 883 \text{ K}$$

gehalten. Gemessen wurden axiale Temperaturprofile im Reaktor sowie die Zusammensetzung des Produktstroms als Funktion der Betriebszeit.

Um die Zielsetzung dieses Versuchs zu erfüllen, muß dem Abfahren des Reaktors spezielle Aufmerksamkeit gewidmet werden. Der Katalysator soll möglichst in seinem Endzustand nach der Reaktion aus dem Reaktor entnommen werden. Dafür muß die Zufuhr von Methan und Sauerstoff zusammen unterbrochen und durch Stickstoff ersetzt werden. Um weitere Änderungen am Katalysator zu vermeiden, wird der Reaktor schnell aus dem heißen Ofen entfernt. Die Pellets werden unter Stickstoffstrom aus dem abgekühlten Reaktor entnommen. Insgesamt wurden Pellets aus vier Positionen der Katalysatorschüttung zur Analyse abgetrennt. Diese waren vom Anfang der Schüttung aus gesehen: Position a) 0 cm (Anfang der Schüttung), Position b) 4 cm (wo die Temperatur am höchsten war), Position c) 6 cm und Position d) 8 cm (Ende der Schüttung) (siehe Abbildung 4.1). Die Pellets, die für die XRD-Untersuchungen bestimmt waren, wurden in Immersionsöl bis zur Analyse aufbewahrt, um den Kontakt mit Luftsauerstoff und die dann möglichen Oxidationsreaktionen zu vermeiden.

Ergebnisse zum Langzeitverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysators im integralen Festbettreaktor

Es wird zuerst die Änderung der Temperaturprofile in der Ka-

talysatorschüttung und die Abhängigkeit vom Umsatzgrad und C_2 .-Selektivität als Funktion der Betriebszeit vorgestellt. In den nächsten Abschnitten wird auf die Eigenschaften der Katalysatorpellets vor und nach der Synthese eingegangen.

Änderung der Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung und Abhängigkeit der Produktverteilung von der Betriebszeit im nicht-isothermen Festbettraktor

Die gemessenen Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung der $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorpellets sind als Funktion der Betriebszeit in Abbildung 4.2 aufgetragen. Sie ändern sich mit der Betriebszeit sehr stark. Das Temperaturmaximum verschiebt sich mit der Betriebszeit vom Anfang zum Ende der Katalysatorschüttung und nimmt von 1082 K auf 979 K ab. Die Temperaturprofile werden mit der Betriebszeit flacher, weil die Reaktion über einen größeren Teil der Schüttung abläuft, während am Versuchsanfang der Hauptteil der Reaktion am Anfang der Schüttung stattfand.

In Abbildung 4.3 ist die Änderung des Sauerstoff- und des Methanumsatzgrades, der C_2 .-Selektivität sowie des Ethylen/Ethan-Verhältnisses dargestellt. Der Sauerstoffumsatzgrad nimmt mit der Betriebszeit von anfänglich 100% nach 270 Stunden auf 85% ab. Die C_2 .-Selektivität ($n \geq 2$) nimmt mit der Betriebszeit von 56% auf 42% ab; die C_3 .-Selektivität ($n \geq 3$) nimmt von anfangs 1% auf schließlich 0,6% ab. Das Ethylen/Ethan-Verhältnis ist anfangs 0,47 und nimmt mit der Betriebszeit ab, um nach 270 Stunden einen Wert von 0,39 zu erreichen. Der Methanumsatzgrad war anfänglich 10,5% und verringert sich auf 7,5% am Ende des Versuchs.

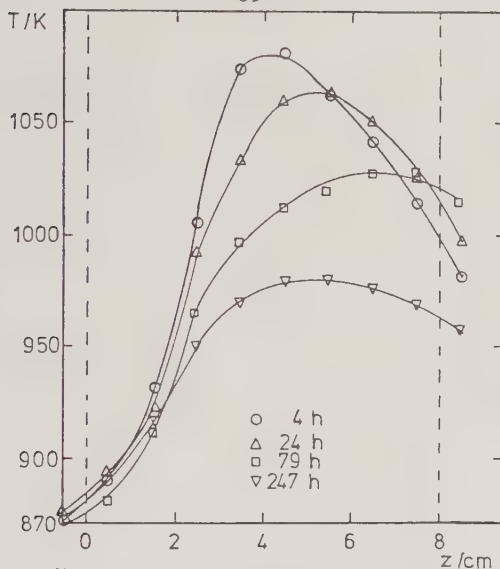


Abbildung 4.2. Änderung der Temperaturprofile im nicht-isothermen katalytischen Festbett mit der Betriebszeit für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator ($T_0 = 883 \text{ K}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 9$, $m_{\text{kat}}/\bar{V} = 0,75 \text{ g s/ml}$)

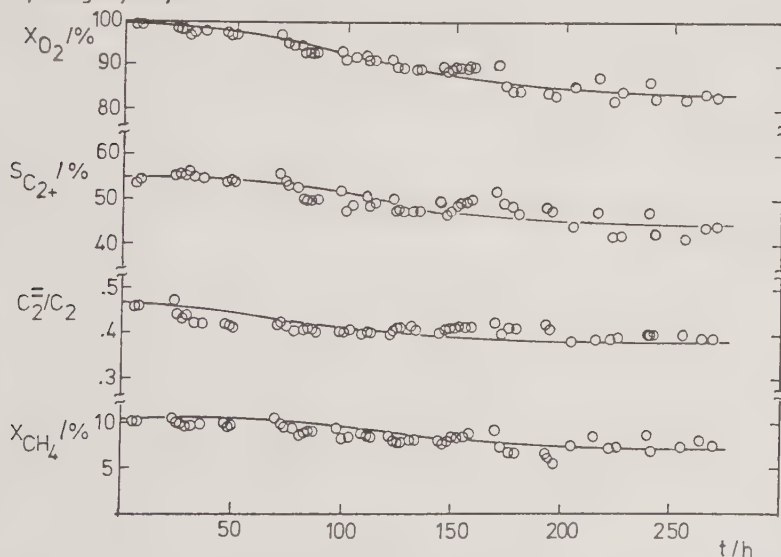


Abbildung 4.3. Änderung vom Sauerstoff- und Methanumsatzgrad, der C_2^+ -Selektivität und vom Ethylen/Ethan-Verhältnis mit der Betriebszeit im nicht-isothermen Festbett für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator ($T_0 = 883 \text{ K}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 9$, $m_{\text{kat}}/\bar{V} = 0,75 \text{ g s/ml}$)

Aus Abbildung 4.2 ist aus der Abnahme des Temperaturmaximums ("hot-spot") und seiner Verschiebung gegen das Ende der Katalysatorschüttung eine starke Desaktivierung des Katalysators zu erkennen. Durch die mit der Betriebszeit geringeren Temperaturen nimmt auch der erzielbare Umsatzgrad ab. Dies führt zu einer verminderten Wärmeentwicklung im Reaktor, was mit einer weiteren Temperaturabnahme in der Katalysatorschüttung verbunden ist. Durch das insgesamt niedrigere Temperaturniveau im Reaktor nimmt auch die C_{2+} -Selektivität und das Ethylen/Ethan-Verhältnis ab. Eine weitere Ursache für die geringere Selektivität zu den höheren Kohlenwasserstoffen kann auch der PbO-Verlust durch Verdampfung sein, wie es von Bytyn und Roos et al. (/7/ und /44/ in Kapitel 1) gefunden wurde. Die schlechtere C_{2+} -Selektivität führt dazu, daß weniger Methan verbraucht wird, weil dann bevorzugt Kohlenoxide gebildet werden. Diese Reaktion verbraucht weniger Methan und mehr Sauerstoff als der Schritt für die Bildung der C_{2+} -Kohlenwasserstoffen, so daß auch bei gleichbleibenden Sauerstoffumsatzgrad, durch die Abnahme der C_{2+} -Selektivität der Methanumsatzgrad abnimmt. Da auch der Sauerstoffumsatzgrad abnimmt, wird der Methanumsatzgrad in Abhängigkeit der Betriebszeit geringer.

Eigenschaften der Katalysatorpellets vor und nach der Betriebszeit

i) äußeres Erscheinungsbild

Es wird das äußere Erscheinungsbild der Katalysatorpellets beschrieben für die verschiedenen Positionen (a-d) aus der Katalysatorschüttung. Um auch das Innere der Pellets zu beschreiben, wurden diese halbiert. Im Anhang A ist zum Vergleich eine Liste von verschiedenen in Frage kommenden Bleiverbindungen mit ihrer Farbe und kristallinem Zustand zu finden.

Position a: Die Pellets, die einer Temperatur von 883 K ausgesetzt waren, haben sich optisch gegenüber dem Ausgangskatalysator nicht geändert. Die Pellets waren hellgelb und zeigten keine Verfärbung im Inneren oder an der Oberfläche.

Position b: Die Pellets waren wie bei Position a hellgelb. Im Inneren der Pellets war die Farbe auch hellgelb. An der Pelletoberfläche haben sich dunkle glasige Stellen gebildet. Dies waren die Kontaktstellen Pellet-Reaktorwand. Diese Pellets waren Temperaturen von anfangs 1082 K ausgesetzt.

Position c: Die hellgelben Pellets hatten Glasbildungen an der Oberfläche, die in diesem Fall dünne gelbe Ringe hatten. An der Oberfläche wurden auch kleine orangefarbene Stellen beobachtet. Der Kern dieser Pellets war hellgrau. Der Durchmesser dieser Zone war ca. $d_p/2$. Die Temperaturen, der diese Pellets ausgesetzt waren, lagen zwischen 963-1053 K.

Position d: Diese Pellets waren hellgelb und hatten keine dunklen Stellen an der Oberfläche. Es konnten viele kleine gelbe und orangefarbene Stellen an der Oberfläche beobachtet werden. An diesen Pellets bildeten sich auch glänzende kleine Punkte. Der Kern dieser Pellets war grau und dunkler als der Kern von Position c. Hier war die Betriebstemperatur zwischen 958-1013 K.

ii) Gesamtbleigehalt der Pellets vor und nach dem Langzeitversuch

Der über die in Kapitel 2.1 beschriebene naßchemische Methode bestimmte Gesamtbleigehalt für die verschiedenen Stellen in der Katalysatorschüttung war:

Position	PbO-Gehalt Ma.-%
a	9,7
b	4,8
c	14,4
d	13,9
Frischer Katalysator (nach Kalzinierung)	$29,5 \pm 0,9^1$

¹ Mittelwert aus vier Analysen und Vertrauensbereich mit 99,7% statistischer Sicherheit (siehe Kapitel 2.2).

iii) Kristalline Phasen

Es wurden die Pellets von Position a, c und der frische Katalysator untersucht. Da die Pellets von Position c einen hellgrauen Kern hatten, und dies die Bildung von metallischem Blei, Bleisuboxiden oder Kohlenstoff vermuten ließ, wurde die Schale und der Kern dieser Pellets getrennt untersucht. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen sind:

Frischer Katalysator: Als kristalline nachweisbare Phase bildete sich hauptsächlich $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Bleialuminat). In geringeren Mengen konnte $\text{PbO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ (Blei-hexa-Aluminat) nachgewiesen werden. Kristallines PbO oder Pb wurde nicht gefunden.

Position a: Der hellgelbe Katalysator setzte sich fast nur aus $\text{PbO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ zusammen. $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ war nur in Spuren zu finden. Es wurde kein kristallines PbO beobachtet.

Position c: Die Schale der Pellets von Position c enthielt nur $\text{PbO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$. Es waren keine anderen Komponenten zu beobachten. Im Kern der Pellets von Position c wurde ebenfalls hauptsächlich $\text{PbO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ gefunden. Im Beugungsdiagramm waren auch noch diffuse, schwer zuzuordnende Linien zu sehen. Entscheidend war aber, daß weder charakteristische

Linien von PbO noch von Pb zu finden waren. Die Anwesenheit von abgeschiedenen Kohlenstoff kann mit dieser Methode nicht bewiesen werden, da die wichtigsten Linien im Beugungsdiagramm mit den Linien von $\text{PbO} \cdot 6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ übereinstimmen. Die dunklere Farbe des Pelletinneren könnte auch einer amorphen Komponente zugeordnet werden.

iv) Ergebnisse der XPS-Untersuchungen

Es wurde der Pb-Gehalt auf der Oberfläche des frischen und gebrauchten Katalysators mittels XPS ermittelt, um sowohl axiale Pb-Profile in der Katalysatorschüttung, als auch Pb-Profile in den Pellets an den verschiedenen Positionen zu ermitteln. Um das Innere der Pellets zu untersuchen wurden Feststoffsichten mechanisch abgetragen. Die Ergebnisse der Pb-Bestimmung mittels XPS sind in Abbildung 4.4 aufgetragen. Es wurden Pb Atom-% für den frischen und den synthesesegefahrenen Katalysator in Abhängigkeit der Position im Reaktor aufgeführt; in Abbildung 4.4.A sind die Ergebnisse für die äußere Pelletoberfläche dargestellt, Abbildung 4.4.B bzw. 4.4.C zeigt den Pb-Oberflächengehalt für eine Schicht ca. 1 mm bzw. ca. 1,5 mm unterhalb der Pelletoberfläche. In dieser Abbildung wurde auch der Pb-Gehalt vom frischen Katalysator für die verschiedenen Schichten aufgetragen (dunkle Kreise in den Abbildungen 4.4.A-C). Es ist zu erkennen, daß der frische Katalysator eine fast einheitliche Pb-Verteilung in radialer Richtung aufweist. Der Pb-Gehalt des frischen Katalysators ist, wie auch erwartet, höher als der der gebrauchten Pellets. Der durch XPS bestimmte Pb-Gehalt an der Pelletoberfläche für die gebrauchten Pellets stimmt in seinen Verlauf in der Katalysatorschüttung qualitativ mit dem Gehalt überein, der mit der naßchemischen Methode bestimmt wurde (Abbildung 4.4.A). Am Anfang der Schüttung ist der Pb-Gehalt geringer als am Ende der Schüttung. Dieses Bild verändert sich aber, wenn die radialen Pb-Profile beobachtet werden (Abbildungen 4.4.A und B). Innerhalb der Pellets (Ab-

bildung 4.4.C) ist eine fast einheitliche Pb-Konzentration an allen Positionen der Katalysatorschüttung festzustellen. Die Katalysatorpellets der ersten Hälfte der Schüttung weisen einen höheren Pb-Gehalt im Inneren der Pellets als auf der Oberfläche auf. In der zweiten Hälfte der Katalysatorschüttung wird das Gegenteil beobachtet; der Pb-Gehalt ist an der äußeren Oberfläche höher als im Inneren der Pellets.

Eine mögliche Erklärung für diesen Befund könnte über die Verdampfung des PbO gegeben werden. Für die Pellets aus der ersten Hälfte der Katalysatorschüttung, wo die Pb-Konzentration im Pelletinernen höher ist als an der Oberfläche, könnte auf Verdampfung von PbO an der Pelletoberfläche geschlossen werden. Das dort verlorene PbO wird dann zum Teil durch PbO aus dem Pelletinernen ersetzt. Das PbO geht in die Gasphase über, wird durch die Katalysatorschüttung transportiert und schlägt sich an Stellen mit geringeren Temperaturen nieder. So könnte der höhere Pb-Gehalt an der Katalysatoroberfläche der Pellets aus der zweiten Hälfte der Schüttung erklärt werden.

v) BET-Oberfläche der synthesegefahrenen Katalysatoren

Aus der Literatur ist bekannt /1/, daß $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ schon bei Temperaturen von 773 K sintert und somit an Oberfläche einbüßt. Bei höheren Temperaturen, wie es bei den Langzeitversuch der Fall war, ist mit einer starken Oberflächenabnahme zu rechnen. Für die BET-Oberflächenbestimmung wurden frische Pellets und synthesegefahrne Pellets, die aus einer Position 2 cm vom Anfang der Katalysatorschüttung entnommen wurden, untersucht. Die frischen Katalysatorpellets hatten eine BET-Oberfläche von $12 \text{ m}^2/\text{g}$ (siehe Tabelle 3.3) und die gebrauchten eine Oberfläche von nur noch $3 \text{ m}^2/\text{g}$ nach 270 Stunden Synthese.

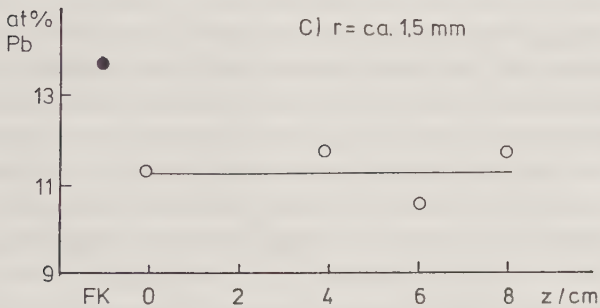
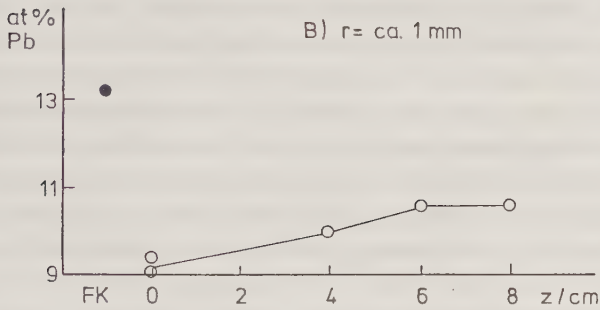
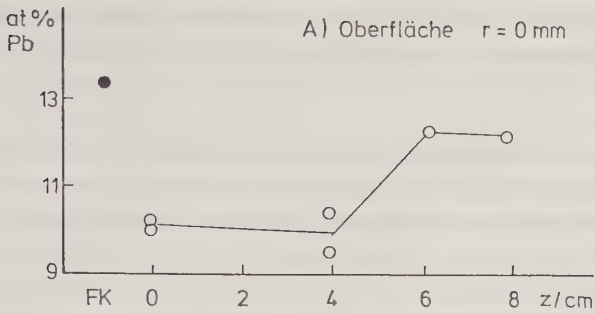


Abbildung 4.4. Mittels XPS bestimmte Pb-Oberflächenanteile (in at.-%) für den frischen (ausgefüllte Kreise) und gebrauchten $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator (270 Stunden) als Funktion der Position in der Katalysatorschüttung und im Pellet

Diskussion der Ergebnisse des Langzeitversuchs im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

In der Katalysatorschüttung wurde durch eine naßchemische Methode und mittels XPS-Untersuchungen der Pellets nach 270 Stunden Betrieb ein Pb-Profil gefunden. Dieses lässt sich mit den gefunden Temperaturprofil und der Pb- oder PbO -Verdampfung erklären. Je höher die Temperatur in der Schüttung, umso mehr PbO oder Pb verdampft. Die Pellets in der Schüttung, die den höchsten Temperaturen ausgesetzt waren (Position b), haben auch den geringsten Pb-Gehalt (4.8 Ma.-% PbO). Am Anfang der Schüttung (Position a) ist der Pb-Gehalt trotz der tieferen Eingangstemperatur geringer als am Reaktorende, weil das hier verdampfte Blei und Bleioxid an anderen Stellen der Schüttung wieder auskondensieren kann. Durch PbO in der Gasphase, das aus der heißeren Zone der Schüttung stammt, wird möglicherweise die PbO -Verdampfung am Ende der Schüttung gehemmt. Es ist aber nicht auszuschließen, daß auch etwas PbO resublimiert, da das Gas von heißeren Zonen im Reaktor kommt und somit mit PbO übersättigt ist. So könnte die höhere PbO -Konzentration an der Katalysatoroberfläche der Pellets von Position c und d (vergl. Abbildung 4.4.A) erklärt werden.

Roos et al. /2/ bestimmten den Pb-Gehalt von $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysatoren nach 300 Stunden Reaktion bei 1073 K. Der Ausgangskatalysator hatte vor der Kalzinierung einen Gehalt von 28 Ma.-% PbO auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Durch eine Elementaranalyse fanden sie nach der Reaktion nur noch 6 Ma.-% PbO auf den Katalysator. Im Vergleich mit den eigenen Daten erscheint dieser Restbleigehalt recht hoch, wenn berücksichtigt wird das bei dem Versuch von Roos et al. während der gesamten Betriebsdauer eine hohe Temperatur aufrechterhalten wurde. Da dabei aber mit Verweilzeiten gearbeitet wurde, bei denen vor Ende der Katalysatorschüttung der Sauerstoffumsatz schon

vollständig war, und dies zur Bildung von metallischem Blei führen kann, wäre es denkbar, daß durch den geringeren Dampfdruck von metallischem Blei gegenüber PbO (siehe Abbildung 1.7) möglicherweise der Pb -Austrag bei den Versuch von Roos et al. geringer war. Durch XRD-Analyse fanden sie für den gebrauchten Katalysator, übereinstimmend mit dieser Arbeit, $PbO \cdot 6 Al_2O_3$ als kristalline Feststoffphase.

Abweichende Befunde wurden von Carreiro /3/ und Bytyn /4/ mitgeteilt. Während Carreiro /3/ für das $PbO(31 \text{ Ma.-%})/\gamma-Al_2O_3$ -System bei Betriebszeiten von bis zu 42 Stunden ($T = 1023 \text{ K}$) nur $PbO \cdot Al_2O_3$ in der kristallinen Phase findet, gibt Bytyn für einen ähnlichen Katalysator (28,5 und 36 Ma.-%) für Betriebszeiten von bis zu 20 Stunden bei 1013 K neben dieser Komponente auch Hydrocerussit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) an. Bei den Katalysatoren, die 270 Stunden im Einsatz waren, konnte aber kein Hydrocerussit nachgewiesen werden. Diese Abweichung kann möglicherweise mit der Betriebszeit zusammenhängen, so daß angenommen wird, daß sich das anfangs gebildete Hydrocerussit bei der höheren Betriebsdauer zersetzt hat.

Die XRD-Untersuchungen der gebrauchten Pellets zeigten, daß die dunklen Zonen im Pelletinneren kein kristallines Blei enthalten, wie wegen Sauerstoffmangel durch Reduktion des PbO zu erwarten wäre. Da hier keine neuen Verbindungen im Beugungsdiagramm auftreten, wird vermutet, daß die dunklere Färbung im Pelletinneren einem amorphen Suboxid des Bleis (Pb_2O) oder amorphen Blei zuzuordnen ist. Die Bildung von graphitischem Kohlenstoff ist nicht auszuschließen. Kohlenstoff kann anhand der Beugungsdiagramme nicht identifiziert werden, da seine Diffraktionslinien mit denen der Hauptkomponente der festen Phase übereinstimmen.

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen und der Gesamtbleigehalt der frischen und synthesesefahrenen Katalysatorpellets

können über das Zustandsdiagramm des Systems $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ (siehe Abbildung 4.5) korreliert werden.

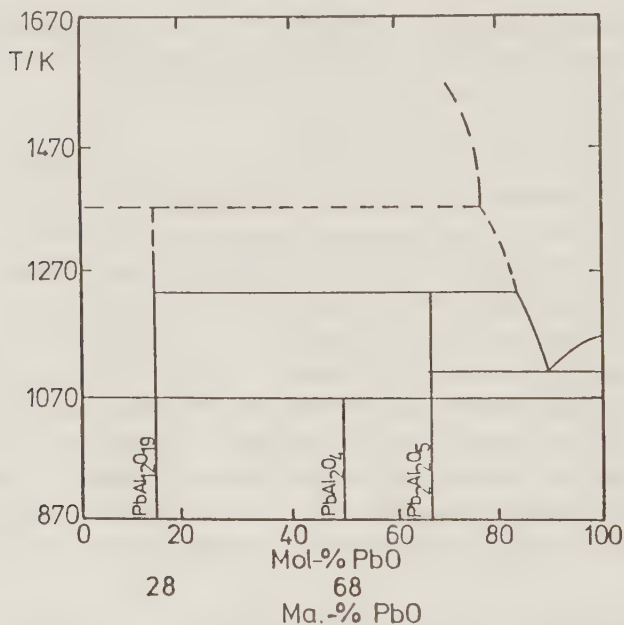


Abbildung 4.5. Phasendiagramm für das System $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ nach /5/

Im Einklang mit den Zustandsdiagramm vom System $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ setzt sich die kristalline Phase des frischen Katalysators, der einen PbO -Gehalt von 29,5 Ma.-% enthält, aus PbAl_2O_4 nach dem Kalzinierungsvorgang zusammen. Am Ende des Versuchs ist $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$, die Hauptkomponente in der kristallinen Phase der Pellets; dies stimmt wiederum mit den Zustandsdiagramm überein. Wenn der Katalysator ein PbO -Gehalt < 28 Ma.-% hat, bildet sich hauptsächlich Blei-hexa-Aluminat.

Die Gelbfärbung an der Katalysatoroberfläche ist wahrscheinlich auf amorphes PbO zurückzuführen, da diese Komponente

mittels XRD nicht nachgewiesen wurde. Die orangefarbenen Stellen an der Pelletoberfläche setzten sich möglicherweise aus Pb_3O_4 und/oder Pb_2O_3 zusammen. Beide Komponenten sind amorph (siehe Anhang A).

Für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator sind die Hauptursachen für seine Desaktivierung der Verlust von PbO durch Verdampfung, sowie auch eine Verringerung der Gesamtoberfläche durch thermische Sinterung.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Lehmann /6/ im isothermen, differentiell betriebenen Festbettreaktor (siehe Abbildungen 1.3-1.6) könnten auch über die gebildeten Feststoffphasen des PbO -Katalysators interpretiert werden. Bei den tiefen Temperaturen (953 und 993 K; Abbildungen 1.3 und 1.4) nimmt die Aktivität des Katalysators anfangs zu, weil sich das $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ aus dem PbAl_2O_4 bildet. Das Blei-hexa-Aluminat ist eine spinellartige Verbindung /7/, in dem sämtliche Ionen eine hohe Beweglichkeit besitzen und somit leicht aus den Gitter entfernt werden können. Durch PbO -Verluste durch Verdampfung nimmt die Aktivität nach den Anfangsanstieg mit der Betriebszeit ab. Das Endaktivitätsniveau ist bei der Temperatur von 953 K höher als beim Start des Versuches. Bei der Temperatur von 993 K nimmt die Aktivität erst zu, um dann rapide abzunehmen (siehe Abbildung 1.4). Hier sind die PbO -Verluste durch Verdampfung wegen der höheren Temperatur höher, so daß die aktivere Verbindung schnell einen Teil des reduzierbaren Metalloxids verliert und somit stark an Aktivität einbußt. Bei höheren Temperaturen ($T > 993$ K) bildet sich das $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ mit höherer Geschwindigkeit, aber das PbO verdampft auch schneller, so daß nur ein Aktivitätsverlust mit der Betriebszeit festzustellen ist (siehe Abbildungen 1.5 und 1.6).

Dadurch, daß während der Änderung der Aktivität des Katalysators die differentielle C_2 -Selektivität konstant bleibt,

kann gefolgert werden, daß die Reaktionsschritte, die zur Durchoxidation von Methan führen, sowie auch diejenigen, die zur Kopplung führen, im gleichem Maße von der Desaktivierung des Katalysators betroffen sind. Dann sollten für beide Reaktionsschritte dieselben aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche verantwortlich sein.

Desaktivierungsverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysators in der katalytischen Wirbelschicht

Es sollte das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators in der katalytischen Wirbelschicht über einen längeren Zeitraum untersucht werden. Dazu wurde folgendermaßen vorgegangen: der $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator ($d_p = 63\text{-}150\ \mu\text{m}$, Einwaage: 50 g) wurde in der katalytischen Wirbelschicht eingesetzt. Die Versuchsreihe wurde bei 969 K mit einem Methan/Sauerstoffverhältnis von 10 gestartet und die Temperatur wurde schrittweise erhöht. Jeder Versuch hatte eine Dauer von 5 Stunden. Nachdem der Katalysator der höchsten Temperatur (1060 K) ausgesetzt war, wurde die Anfangstemperatur (ca. 970 K) erneut eingestellt, um die Aktivität und C_2+ -Selektivität zu überprüfen. Danach wurde der Katalysator weiteren Reaktionsbedingungen (unterschiedliche Temperatur und Methan/Sauerstoffverhältnisse) ausgesetzt, um zwischendurch immer wieder die Anfangsreaktionsbedingungen als Referenzbedingung zu überprüfen. Auf die einzelnen Versuche bei den unterschiedlichen Temperaturen und Methan/Sauerstoffverhältnisse wird später in Kapitel 4.2 eingegangen. Hier sollen nur die während einer Versuchsreihe zur Untersuchung von Aktivitäts- und Selektivitätsänderungen durchgeführten Wiederholungsversuche bei der Referenzbedingung

(969 K, $m_{\text{kat}}/\dot{V} = 0,6\ \text{g s/ml}$) beschrieben werden; die gesamte Betriebsdauer des Katalysators in dieser Versuchsreihe war 110 Stunden. In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Versuche bei den Referenzbedingungen aufgelistet. Es konnte keine

Desaktivierung oder Änderung des Selektivitätsverhaltens für den Katalysator während der 110 Betriebsstunden im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit beobachtet werden (siehe Tabelle 4.1).

Eine mögliche Erklärung für die konstante Aktivität des Katalysators in der katalytischen Wirbelschicht könnte wahrscheinlich durch den Katalysatorüberschuß gegeben werden. Später soll noch gezeigt werden (siehe Kapitel 4.2 und 5.2.2), daß unter den eingestellten Reaktionsbedingungen der Sauerstoffumsatzgrad kurz oberhalb des Gasverteilers vollständig ist. Dadurch bleibt auch bei einer Desaktivierung des Katalysator die Aktivitätsabnahme unentdeckt, weil sich das Sauerstoffprofil innerhalb der expandierten Katalysatorschüttung gegen das Ende der Schicht verschiebt und bei integralen Messungen, wie sie hier durchgeführt wurden, der Effekt nicht meßbar ist.

Tabelle 4.1

Änderung der C_{2+} -Selektivität, des Methanumsatzes und des $\overline{C_2}/C_2$ -Verhältnisses mit der Betriebszeit

t h	T K	CH ₄ /O ₂ -	X _{O₂} %	X _{CH₄} %	S _{C₂₊} %	$\overline{C_2}/C_2$ -
5	969	10	95	8,4	47	0,35
30	970	10	93	7,9	44	0,30
35	968	10	95	7,8	42	0,28
60	971	10	97	8,1	44	0,30
110	964	10	96	8,4	48	0,33

4.1.2 Desaktivierungsverhalten des NaOH/CaO-Katalysators

Aus der Literatur (siehe Kapitel 1.1) war bekannt, daß der NaOH/CaO-Katalysator bis zu 190 Stunden bei einer Betriebstemperatur von ca. 1013 K eine konstante Aktivität und C_{2+} -Selektivität aufweist. Diese Versuche wurden aber mit trans-

portlimitierten Katalysatorpellets durchgeführt, so daß die Ergebnisse möglicherweise durch Porendiffusion verfälscht sein konnten. Versuche mit einem NaOH(11 Mol-%)/CaO-Katalysator ($d_p = 0,16-0,25$ mm) /6/ mit Betriebszeiten bis zu 10 Stunden bei Reaktionstemperaturen unterhalb von 1013 K haben auch keine Desaktivierungserscheinungen gezeigt.

Ziel der durchzuführenden Langzeitversuche war es, daß Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des NaOH/CaO-Katalysators im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor und in der katalytischen Wirbelschicht über längere Betriebszeiten zu erfassen. Es sollten Katalysatorkörner ($d_p = 0,25-0,36$ mm) eingesetzt werden, um transportfreie Ergebnisse zu gewährleisten.

Langzeitverhalten des NaOH/CaO-Katalysators im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor

Zur Untersuchung des Langzeitverhaltens des NaOH/CaO-Katalysators im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor bei der oxidativen Methankopplung wurde ein Versuch über 240 Stunden durchgeführt. Während der ersten 120 Stunden wurde die Eingangstemperatur konstant bei 993 K gehalten; danach wurde die Eingangstemperatur für die nächsten 120 Stunden auf 1073 K heraufgesetzt, um schließlich nochmals die Anfangsbedingungen einzustellen. Es wurden die axialen Temperaturprofile in der verdünnten Katalysatorschüttung und die Zusammensetzung des Produktgases über die gesamte Betriebsdauer gemessen.

Für den Langzeitversuch wurden 1,69 g des NaOH/CaO-Katalysators ($250 \mu\text{m} < d_p < 355 \mu\text{m}$) mit 11,73 g Quarz derselben Korngröße verdünnt und in den Rohrreaktor gefüllt. Die verdünnte Katalysatorschüttung hatte eine Länge von 6,5 cm. Der Reaktor wurde in den vorgeheizten Ofen gesteckt; anschließend wurde ein Stickstoffstrom von 5 l/h eingestellt,

bis die Temperatur am Anfang der Schüttung einen konstanten Wert erreicht ($T = 993 \text{ K}$) hatte. Danach wurde der Methan- und Luftstrom eingestellt. Das Verhältnis CH_4/O_2 war 10 und die modifizierte Verweilzeit $m_{\text{kat}}/\bar{V} = 0,30 \text{ g s/ml}$. Während der Betriebszeit von 120 Stunden wurden Analysen des Produktgasstromes durchgeführt, sowie Messungen des Temperaturprofils in der Katalysatorschüttung. Aus Abbildung 4.6 erkennt man, daß sich beim Start der Reaktion ein ausgeprägtes Temperaturprofil in der Schüttung einstellt. Nach einer Anfangsdesaktivierung stabilisiert sich das System nach ca. 18 Stunden. Danach wird ein konstantes Temperaturprofil bis zum Ende des Versuchs gemessen. Die kleine Änderung der Eingangstemperatur mit der Zeit ist den Schwankungen von der Ofenleistung zuzuordnen.

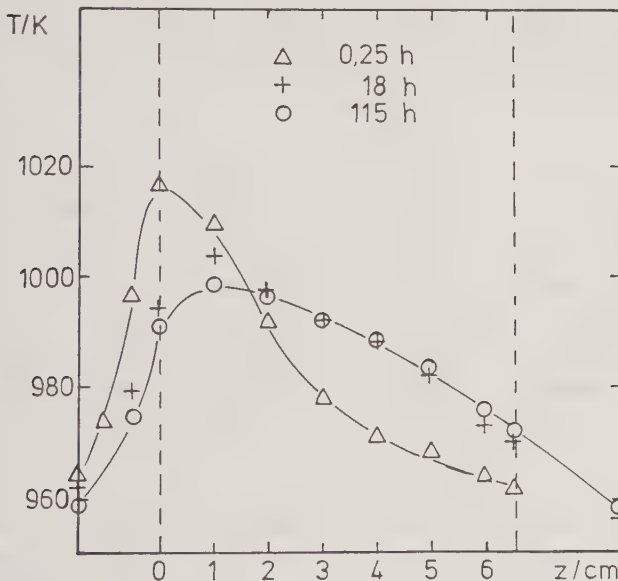


Abbildung 4.6. Änderung der Temperaturprofile mit der Betriebszeit im nicht-isothermen Festbettreaktor für den $\text{NaOH}(11 \text{ Mol}\%)/\text{CaO}$ -Katalysator ($T_0 = 993 \text{ K}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 10$, $m_{\text{kat}}/\bar{V} = 0,3 \text{ g s/ml}$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

In Abbildung 4.7 ist die Änderung vom Sauerstoffumsatzgrad, der C_2 ,-Selektivität sowie des Ethylen/Ethan-Verhältnisses mit der Betriebszeit aufgetragen. Es sind keine starken Änderungen mit der Betriebszeit zu erkennen. Da der Katalysator nicht stark desaktivierte, wurde die Ofentemperatur nach 120 Stunden erhöht, um das Verhalten des Katalysators bei ca. 1073 K zu untersuchen. Die zeitliche Änderung des axialen Temperaturprofils bei dieser neuen Reaktionsbedingung ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Auch wenn der vollständige Sauerstoffumsatz vor Ende der Schüttung erreicht wurde, verschiebt sich das Temperaturprofil nicht, so daß auf eine konstante Aktivität des Katalysators geschlossen werden kann. Die Änderung des Sauerstoffumsatzgrades, der C_2 ,-Selektivität und des Ethylen/Ethan-Verhältnisses mit der Be-

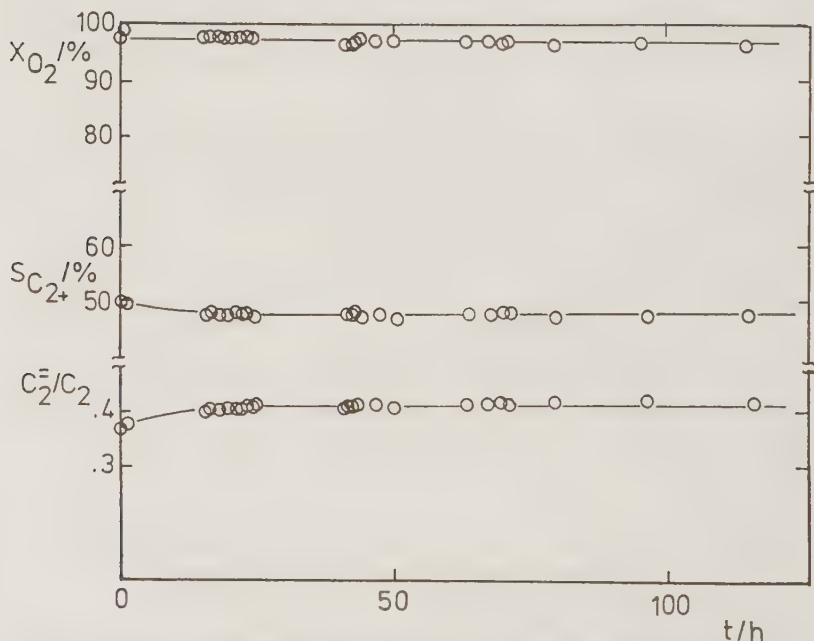


Abbildung 4.7. Abhängigkeit des Sauerstoffumsatzgrades, der C_2 ,-Selektivität und des Ethylen/Ethan-Verhältnisses von der Betriebszeit für den NaOH(11 Mol%)/CaO im nicht-isothermen Festbettreaktor (Bedingungen siehe Abb. 4.6)

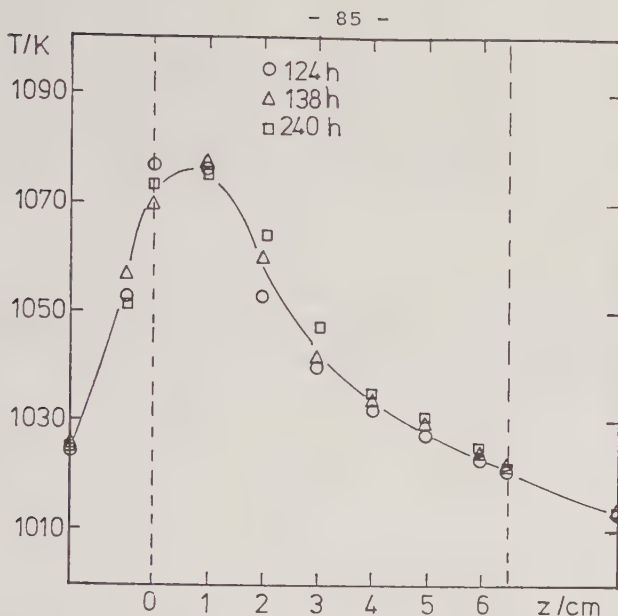


Abbildung 4.8. Änderung der Temperaturprofile mit der Betriebszeit im nicht-isothermen Festbettreaktor für den NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysator ($T_0 = 1073$ K, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 10$, $m_{\text{kat}}/\dot{V} = 0,3$ g s/ml, $P = \text{ca. } 1$ bar)

triestzeit sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Während 120 Stunden Betriebszeit bei der höheren Eingangstemperatur (1073 K) ist keine Änderung des Verhaltens des Katalysatorsystems zu beobachten. Nach den insgesamt 240 Stunden Betriebszeit wurde erneut die Anfangsbedingung eingestellt. Der Katalysator, der mittlerweile 240 Stunden unter Reaktionsbedingungen getestet wurde, zeigt jetzt geringe Änderungen, wie aus den gemessenen Temperaturprofilen zu schließen ist (vergl. Abbildung 4.10). Das Temperaturprofil ist gegenüber dem zeitlichen Ende der ersten 120 h-Periode, das bei diesen Bedingungen aufgenommen wurde, gegen den Ausgang des katalytischen Rohrreaktors verschoben. In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse nach 120 und 240 Stunden Betriebszeit gegenübergestellt. Es sind nur geringe Änderungen festzustellen. Umsatzgrad für Sauerstoff und Methan, sowie die Selektivitäten bleiben fast unverändert. Die C_3 ,-Selektivität, die nur

aus Propan und Propen bestand, war anfangs bei $T_0 = 993$ K 0,9%, nahm bei $T_0 = 1073$ K auf 1,4% zu, und bei der Wiederholung der ersten Bedingung war sie nur noch 0,6%.

Tabelle 4.2

Vergleich der Umsatzgrade, Selektivitäten und Ethylen/Ethan-Verhältnisse bei 120 und 240 Stunden Betriebszeit für einen NaOH/CaO-Katalysator

t/h	120	240
$X_{CH_4}/\%$	7,9	7,8
$X_{O_2}/\%$	96	99
$S_{C_2H_6}/\%$	33	32
$S_{C_2H_4}/\%$	14	13
$S_{C_2+}/\%$	0,9	0,6
$\bar{C}_2/C_2$	0,42	0,40
$S_{H_2}/\%$	5	5

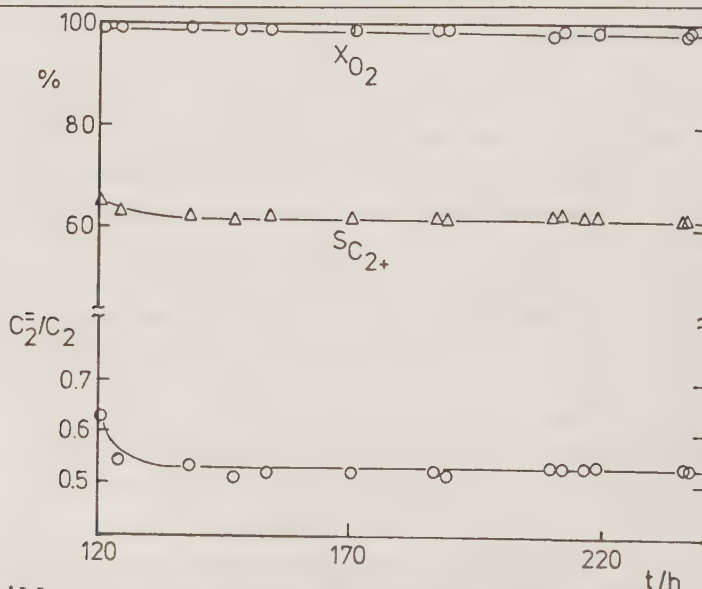


Abbildung 4.9. Abhängigkeit des Sauerstoffumsatzgrades, der C_2 -Selektivität und des Ethylen/Ethan-Verhältnisses von der Betriebszeit für den NaOH(11 Mol%)/CaO im nicht-isothermen Festbettreaktor (Bedingungen siehe Abb. 4.8)

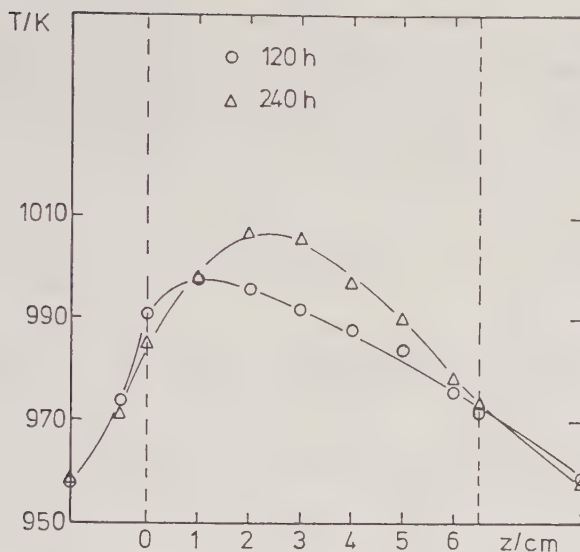


Abbildung 4.10. Temperaturprofile im nicht-isothermen Festbettreaktor nach 120 und 240 Stunden Betriebszeit für den NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysator (Bedingungen siehe Abb. 4.6) (Zwischendurch wurde bei $T_0 = 1073$ K gearbeitet)

Desaktivierungsverhalten des NaOH/CaO-Katalysators im katalytischen Wirbelschichtreaktor

Das Verhalten des NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysators wurde über 50 Stunden in einer katalytischen Wirbelschicht geprüft; die Eingangsbedingungen wurden konstant gehalten und es wurde eine Katalysatorfraktion mit $d_p = 0,25-0,36$ mm eingesetzt. Die eingestellten Versuchsbedingungen waren:

$$T = 1027 \text{ K}$$

$$m_{\text{kat}}/\dot{V} = 1,6 \text{ g s/ml}$$

$$\text{CH}_4/\text{O}_2 = 9,6$$

$$m_{\text{kat}} = 72 \text{ g}$$

Die Änderung der C_2 ,-Selektivität, des Methan- und Sauerstoffumsatzgrades und des Ethylen/Ethan-Verhältnisses mit

der Betriebszeit wurde in Abbildung 4.11 aufgetragen; geringere Änderungen sind nur während der ersten zwei Betriebsstunden zu beobachten. Danach verhält sich der Katalysator stabil. Lediglich das Ethylen/Ethan-Verhältnis weist eine längere Einfahrphase auf.

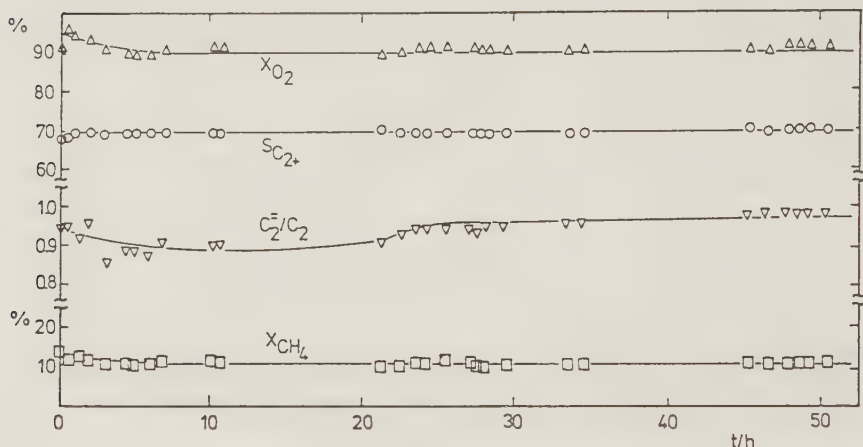


Abbildung 4.11. Desaktivierungsverhalten des NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysators in der katalytischen Laborwirbelschicht ($T = 1027\text{ K}$, $CH_4/O_2 = 9,6$, $m_{kat}/V = 1,6\text{ g s/ml}$, $P = \text{ca. } 1\text{ bar}$)

4.1.3 Schlußfolgerungen über das Desaktivierungsverhalten des PbO/ γ -Al₂O₃- und des NaOH/CaO-Katalysators

In den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 wurde das Desaktivierungsverhalten von einem PbO/ γ -Al₂O₃-Trägerkatalysator und eines NaOH/CaO-Katalysators in einen integralen nicht-isothermen Festbettreaktor und in einer katalytischen Wirbelschicht vorgestellt. Dabei wurde beim PbO-Katalysator eine starke Änderung der Aktivität mit der Betriebszeit festgestellt, während sich der NaOH-Katalysator weitaus stabiler verhielt.

Für den frischen und gebrauchten PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysator wurden die kristallinen Feststoffphasen mittels XRD ermit-

telt. Diese konnten mit dem Gesamtbleigehalt des Katalysators den Phasen in den Zustandsdiagramm für das System $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ zugeordnet werden (vergl. Abb. 4.5). Der frische Katalysator bestand hauptsächlich aus $\text{PbO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und der gebrauchte aus $\text{PbO} \cdot 6 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Desaktivierungsursachen für diesen Katalysator sind zum einen der Verlust von PbO durch Verdampfung und zum anderen eine starke Abnahme der Katalysatoroberfläche (Sinterung) bei den hohen Temperaturen.

Witzler /8/ berichtete in seiner Diplomarbeit, daß der von ihm getestete $\text{NaOH}(11 \text{ Mol}\%)/\text{CaO}$ -Katalysator (Pellets, $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{O}_2} = 9$, $T = 1028 \text{ K}$) über eine Betriebszeit von 190 Stunden stabil war. Diese Ergebnisse konnten auch in dieser Arbeit für diesen NaOH/CaO -Katalysator, aber unter nicht transportlimitierten Bedingungen in der katalytischen Wirbelschicht (Betriebszeit: 50 Std.) und im Festbettreaktor (Betriebszeit: 240 Std.) für Katalysatorkörner ($d_p = 0,25-0,36 \text{ mm}$) bestätigt werden. Sowohl die C_2+ -Selektivität als auch der Umsatzgrad zeigten keine starke Änderungen mit der Betriebszeit.

4.2 Einfluß der Betriebsbedingungen auf die C_2+ -Selektivität bei der oxidativen Kopplung von Methan an einen $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und einen NaOH/CaO -Katalysator

Es wird in diesem Unterkapitel der Einfluß der Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur, Methan zu Sauerstoffverhältnis, modifizierte Verweilzeit), der Reaktionsführung (integraler nicht-isothermer Festbettreaktor und katalytische Wirbelschicht) und der Art der Kohlenstoffquelle (Methan und Erdgas) auf das Verhalten von $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren im Hinblick auf die Produktverteilung untersucht. Der CaO - und der NaOH/CaO -Katalysator wurden in der katalytischen Wirbelschicht mit Methan/Sauerstoffgemische getestet; diese Ergebnisse werden denen des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators gegenübergestellt.

Dieses Unterkapitel wird in drei Hauptabschnitte unterteilt. Im ersten Abschnitt werden die Ergebnisse für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator im nicht-isothermen Festbettreaktor mit Methan/Luft- und Erdgas/Luft-Gemischen und in der katalytischen Wirbelschicht mit Methan/Luft-Gemischen mitgeteilt. Anschließend werden Ergebnisse von Versuchen, die mit beiden Reaktoren in Serie geschaltet und mit Luftzwischenzuführung durchgeführt worden sind, vorgestellt. In einen anschließenden Abschnitt werden die Ergebnisse mit den CaO -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht erläutert. Schließlich wird das Verhalten des NaOH/CaO -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht mitgeteilt.

Für die im folgenden beschriebenen Meßreihen wird einleitend jeweils das Ziel der durchgeführten Versuche und die experimentellen Bedingungen mitgeteilt. Die anschließend vorgestellten Ergebnisse werden diskutiert und mit den Literaturergebnissen verglichen.

Untersuchung des Verhaltens von $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren in einem integralen nicht-isothermen Festbettreaktor und einer katalytischen Wirbelschicht

Es wird das Verhalten von $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren in den oben genannten Reaktoren untersucht. Es sollte der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die C_2 ,-Selektivität in diesen Reaktoren ermittelt werden. Für den Festbettreaktor wurde auch Erdgas als Kohlenstoffquelle eingesetzt, um den Einfluß der höheren Kohlenwasserstoffe auf die Produktverteilung zu untersuchen.

Es wurden auch Versuche mit dem Festbettreaktor und der Wirbelschicht in serie geschaltet durchgeführt, bei denen das Reaktionswasser nach der ersten Reaktionsstufe auskondensiert und vor dem zweiten Reaktor dem Produktgemisch Luft

zugeführt wurde. Damit sollte die Änderung der Produktverteilung (insbesondere die Ausbeute der C_2+ -Kohlenwasserstoffe) in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen im zweiten Reaktor untersucht werden.

Untersuchungen im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor mit dem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Trägerkatalysator und Methan oder Erdgas

In diesem Abschnitt werden die Versuche, die in einen integralen nicht-isothermen Laborfestbettreaktor mit einem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Trägerkatalysator durchgeführt wurden, vorgestellt. Zuerst werden diejenigen, die mit Methan im Eduktstrom durchgeführt wurden, mitgeteilt. Anschließend werden die Ergebnisse von Versuche mit Erdgas/Luft-Gemischen vorgestellt und diskutiert.

Ziel dieser Experimente war es, die Abhängigkeit der C_2+ -Selektivität von den Reaktionsbedingungen zu untersuchen und optimale Betriebsparameter zu finden. Dafür wurde die Eingangstemperatur, das Methan zu Sauerstoffverhältnis, die Katalysatorschüttungslänge und die modifizierte Verweilzeit in folgenden Grenzen variiert:

$$\begin{aligned} 0,18 \text{ g s/ml} < m_{\text{kat}}/\bar{V} < 0,85 \text{ g s/ml} \\ 9,0 \text{ g} < m_{\text{Kat}} < 19 \text{ g} \\ 5 \text{ cm} < L_{\text{Sch}} < 9 \text{ cm} \\ 760 \text{ K} < T_0 < 1070 \text{ K} \\ 1110 \text{ K} < T_{\text{max}} \\ 5 < CH_4/O_2 < 20 \end{aligned}$$

Es wurden die Konzentration im wasserfreien Produktstrom gaschromatographisch und die axialen Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung und an der Reaktoraußenwand gemessen (siehe Kapitel 3.2).

Versuche mit Methan/Luft-Gemischen

Es werden die Reaktionsbedingungen und die Ergebnisse der Versuche mit dem PbO-Katalysator Pb 2 (siehe Kapitel 3.1) vorgestellt.

In einer ersten Versuchsreihe wurde die Katalysatorschüttung durch den elektrischen Ofen beheizt und in einer zweiten Meßreihe wurde nur das Gas in der Vorheizzone des Reaktors aufgeheizt; die Katalysatorschüttung und die nachgeschaltete Quarzschüttung wurden isoliert. Es sollte in der zweiten Meßreihe eine bessere Wärmeabfuhr möglich sein mit dem Ziel, durch höhere Sauerstoffeingangskonzentrationen bessere Umsätze zu erreichen.

Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht der Versuchsbedingungen und Ergebnisse der mit Katalysator Pb 2 (Pellets) im beheizten Reaktor durchgeführten Versuche. Die Selektivitäten, Ausbeuten und gemessene Temperaturprofile dieser Versuche werden qualitativ im nächsten Abschnitt verglichen. In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind exemplarisch gemessene Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung und an der Reaktoraußenwand aufgetragen. Dabei ist ein "hot-spot" bei einem Versuch mit vollständigem Sauerstoffumsatz und ein zum Ende des Reaktors verschobener oberer Temperaturgrenzwert bei hoher Gasgeschwindigkeit und unvollständigem Sauerstoffumsatz zu erkennen. In den Abbildungen 4.12 und 4.13 ist auch die Temperatur an der Reaktoraußenwand (T_w) angegeben. Durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Ofenwand stellt sich hier ein nicht vernachlässigbares Temperaturprofil ein, daß später bei der reaktionstechnischen Simulation (siehe Kapitel 5) berücksichtigt werden muß.

Bei den Versuchen wurde über nacht ein geringer Stickstoffvolumenstrom (ca. 2 l/h) eingestellt. Am nächsten Versuchstag wurden dann die neuen Reaktionsbedingungen eingestellt.

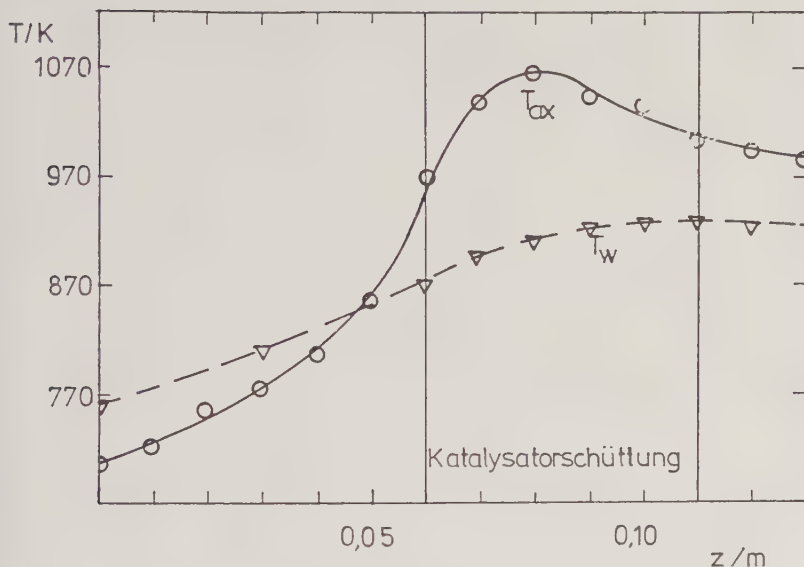


Abbildung 4.12. Gemessene Temperaturprofile im katalytischen Festbettreaktor (T_{ax} , o) in der Vorheizzone, in der katalytischen und in der nachgeschalteten Schüttung und an der Reaktoraußenwand (T_w , ∇) ($CH_4/O_2 = 14,6$, $m_{kat}/\dot{V} = 0,26$ g s/ml, $P = \text{ca. } 1$ bar)

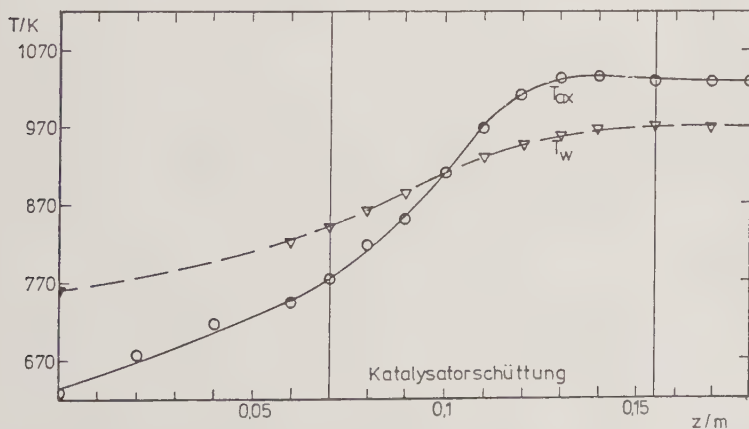


Abbildung 4.13. Gemessene Temperaturprofile im katalytischen Festbettreaktor (T_{ax} , o) in der Vorheizzone, in der katalytischen und in der nachgeschalteten Schüttung und an der Reaktoraußenwand (T_w , ∇) ($CH_4/O_2 = 12,7$, $m_{kat}/\dot{V} = 0,20$ g s/ml, $P = \text{ca. } 1$ bar)

Tabelle 4.3

Reaktionsbedingungen und Ergebnisse von Versuche im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor mit Katalysator Pb 2 (beheizte Katalysatorschüttung)

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8
m_{kat}/g	9	9	9	11	11	15,7	15,7	15,7
L_{Sch}/cm	5	5	5	5,5	5,5	8,5	8,5	8,5
T_0/K	977	869	973	1007	847	775	780	797
T_{max}/K	1072	994	1102	1099	1083	1036	1071	1091
T_e/K	1011	994	1022	1012	1067	1033	1058	1073
$m_{\text{kat}}/\nabla_{\text{STP}}$ g s/ml	0,26	0,16	0,25	0,29	0,17	0,20	0,22	0,25
CH_4/O_2	14,6	19,4	11,3	10,5	11,5	12,7	10,6	11,2
$X_{\text{CH}_4}/\%$	7,5	3,6	8,2	9,7	7,3	5,5	8,4	8,1
$X_{\text{O}_2}/\%$	98	72	98	98	84	75	83	90
$S_{\text{C}_2+}/\%$	69	68	69	58	58	55	63	60
$\overline{\text{C}_2}/\text{C}_2$	0,37	0,31	0,46	0,52	0,35	0,28	0,37	0,38
$S_{\text{C}_3+}/\%$	2,1	0,8	1,0	0,9	1,0	0,8	0,7	0,9
$Y_{\text{C}_2+}/\%$	5,2	2,4	5,7	5,6	4,2	3,0	5,3	4,9

Tabelle 4.3 Fortsetzung

Versuch	9	10	11	12	13	14	15	16
m_{kat}/g	10	10	10	10	10	10	10	10
L_{Sch}/cm	6	6	6	6	6	6	6	6
T_0/K	765	772	768	774	891	858	1013	1018
T_{max}/K	1027	1083	999	981	1069	1070	1070	1070
T_e/K	1009	1034	984	971	958	1020	948	948
$m_{\text{kat}}/\nabla_{\text{STP}}$ g s/ml	0,21	0,22	0,18	0,19	0,35	0,23	0,35	0,35
CH_4/O_2	9,9	8,9	10,1	12,2	9,6	10,3	8,6	8,6
$X_{\text{CH}_4}/\%$	5,8	8,9	4,4	3,1	9,4	8,4	10,7	10,9
$X_{\text{O}_2}/\%$	64	82	56	55	97	90	98	98
$S_{\text{C}_2+}/\%$	53	58	44	33	55	58	56	58
$\overline{\text{C}_2}/\text{C}_2$	0,29	0,37	0,29	0,13	0,33	0,32	0,39	0,41
$S_{\text{C}_3+}/\%$	0,9	0,8	0,7	0,8	1,3	0,9	1,1	1,2
$Y_{\text{C}_2+}/\%$	3,1	5,2	1,9	1,0	5,2	4,9	6,0	6,3

Tabelle 4.3 Fortsetzung

Versuch	17	18	19	20
m_{kat}/g	10	10	16	16
L_{Sch}/cm	6	6	8	8
T_0/K	1030	951	963	883
T_{max}/K	1102	1053	1105	1081
T_e/K	1027	1019	923	981
$m_{\text{kat}}/\nabla_{\text{STP}}$ g s/ml	0,27	0,23	0,85	0,75
CH_4/O_2	10,1	8,6	9,0	9,3
$X_{\text{CH}_4}/\%$	10,2	7,2	12,3	10,3
$X_{\text{O}_2}/\%$	99	75	100	100
$S_{\text{C}_2+}/\%$	61	51	58	54
$\overline{\text{C}_2}/\text{C}_2$	0,50	0,38	0,59	0,46
$S_{\text{C}_3+}/\%$	1,2	0,7	0,7	1,0
$Y_{\text{C}_2+}/\%$	6,2	3,7	7,1	5,6

Um den Effekt dieser Verfahrensweise zu untersuchen, wurden an zwei aufeinanderfolgenden Tagen dieselben Reaktionsbedingungen eingestellt (Versuche 15 und 16 aus Tabelle 4.3). Daraus ist zu erkennen, daß sich der Katalysator durch Spülen mit Stickstoff nicht geändert hat.

In der zweiten Versuchsreihe wurde die Katalysatorzone des Reaktors nicht beheizt. Eine 35 cm lange Vorschüttung (Quarz) sollte als Vorheizzone dienen und war deshalb im Ofen untergebracht. Die Zone der Katalysatorschüttung und nachgeschalteten Quarzschüttung wurde mit einer 5 cm dicken Schicht (asbestfreies Isolierband) isoliert. Die nachgeschaltete Quarzschüttung hatte eine Länge von 5 cm. Für diese Versuchsreihe wurde das axiale Temperaturprofil im Reaktor und an der Außenseite der Reaktorwand mittels verschiebbarer Thermoelemente gemessen. Die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuche sind in Tabelle 4.4 und die Ergebnisse in Tabelle 4.5 aufgelistet.

Tabelle 4.4

Reaktionsbedingungen für die im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator Pb 2 durchgeführten Versuche (nicht beheizte Katalysatorschüttung)

Ver. Nr.	P_{CH_4} mbar	P_{O_2} mbar	P_{N_2} mbar	CH_4/O_2 -	$m_{\text{kat}}/\bar{V}_{\text{STP}}$ g s/ml	L_{Sch} cm	m_{kat} g
1	738	78,2	294	9,4	0,342	9,2	18,7
2	491	91,6	528	5,4	0,400	9,2	18,7
3	593	109	416	5,4	0,477	9,2	18,7
4	400	66,5	643	6,0	0,467	7,5	15,4
5	351	58,3	702	6,0	0,409	7,5	15,4
6	351	58,3	702	6,0	0,409	7,5	15,4
7	229	39,6	842	5,8	0,278	7,5	15,4

Tabelle 4.5

Ergebnisse der Versuchsreihe im Festbettreaktor mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator Pb 2 (nicht beheizte Katalysatorschüttung)

Ver. Nr.	X_{CH_4} %	X_{O_2} %	$S_{\text{C}_{2+}}$ %	$\bar{C}_2/C_2$ -	S_{C_3} %	T_0 K	T_{max} K	T_e K	$Y_{\text{C}_{2+}}$ %
1	9,2	87	58	0,43	0	1042	1089	1023	5,3
2	12,5	78	48	0,46	0,9	1036	1070	1010	6,0
3	15,7	88	53	0,61	0,5	1074	1112	1022	8,3
4	11,0	76	48	0,44	0	983	1054	858	5,3
5	8,0	63	40	0,42	0	974	1018	846	3,2
6	6,2	57	34	0,44	0	950	984	821	2,1
7	10,2	71	49	0,39	0	1042	1068	927	5,0

Ergebnisse der Versuche mit Methan im nicht-isothermen Festbettreaktor

Die C_{2+} -Selektivität hängt stark von der Reaktortemperatur ab. Im intergralen Rohrreaktor mit den starken Temperaturänderungen in der Katalysatorschüttung ist eine Korrelation zwischen Selektivität und Temperatur unmöglich. Der Temperatureffekt kann im integralen nicht-isothermen Rohrreaktor von den anderen Effekten (z.B. Methan zu Sauerstoffverhältnis, Sauerstoffumsatzgrad) nicht entkoppelt werden.

Die höchste gemessene C_{2+} - und C_{3+} -Selektivität in der ersten Versuchsreihe (Tabelle 4.3) betrug 69% (Versuche 1 und 3) bzw. 2,1% (Versuch 1) und bei fast vollständigem Sauerstoffumsatz; die geringste C_{2+} -Selektivität (33 % bei Versuch 12) wurde mit relativ wenig Sauerstoff in der Gasphase gemessen ($CH_4/O_2 = 12$), weil die Reaktortemperatur niedrig war (< 981 K). Der maximal gemessene Methanumsatz betrug 12 % (Versuch 19) bei einer C_{2+} -Selektivität von 58 %. Um höhere Methanumsätze zu erreichen müßte mehr Sauerstoff eingesetzt werden. Dadurch würde die Temperatur im Reaktor zu unerlaubt hohen Werte steigen, was zu einer schnellen Desaktivierung führen würde. Bei den vorgestellten Versuche wurden Temperaturerhöhungen von bis zu 200 K in der Katalysatorschüttung gemessen.

Bei Versuchen mit einem ähnlichen CH_4/O_2 -Eingangsverhältnis werden höhere Maximaltemperaturen erreicht, wenn die Eingangstemperatur erhöht wird (Versuche 9, 7, 8 und 17, Tabelle 4.3). Dabei steigt auch der Sauerstoffumsatz von 64 % bei Versuch 9 auf 99% bei Versuch 17. Die C_{2+} -Selektivität durchläuft ein Maximum (63%), die C_{3+} -Selektivität nimmt von 0,8 auf 1,2% und das Ethylen/Ethan-Verhältnis von 0,29 bis 0,59 zu. Bei einer höheren Temperatur bildet sich das Folgeprodukt Ethylen mit höherer Geschwindigkeit und deswegen nimmt das Etylen/Ethan-Verhältnis mit steigender Temperatur

zu. Höhere Temperaturen sind auch für die Kopplung von Methan vorteilhaft. Der Anstieg der C_2 -Selektivität mit zunehmender Eingangstemperatur deutet darauf hin. Da aber die Produkte reaktionsfähiger als Methan sind, nimmt bei hohen Temperaturen die C_2 -Selektivität durch Oxidation der Produkte ab.

Der Einfluß vom Sauerstoffpartialdruck auf die Produktverteilung ist aus Versuchen 1, 3 und 19 (Tabelle 4.3) zu erkennen. Diese Versuche, die in etwa dieselben Eingangstemperaturen und Sauerstoffumsätze haben, zeigen, daß eine Erhöhung des Sauerstoffgehalts (CH_4/O_2 von 14,6 zu 9) zu höheren Reaktortemperaturen führt (von 1070 zu 1100 K). Mit der Reaktortemperatur steigt auch der Methanumsatz (von 7,5 auf 12%), die C_2 -Ausbeute (von 5,1 auf 7%) und das Ethylen/Ethan-Verhältnis (von 0,37 auf 0,59). Die C_2 -Selektivität nimmt von 69 auf 58% und die C_3 -Selektivität von 2 auf 0,7% ab. Dies ist aber nicht allein dem höheren Sauerstoffgehalt zuzuordnen. Da ein höherer Sauerstoffgehalt höhere Temperaturen ergibt, können die Produkte unter diesen Bedingungen leichter oxidiert werden. Der Temperatur- und Sauerstoffgehalteeffekt kann hier nicht einzeln gedeutet werden; dies kann nur aus isotherm Laborversuchen abgeleitet werden /6/.

Die Ergebnisse der Versuche aus Tabelle 4.5 zeigen, daß die im Reaktor erzeugte Wärme bei geeigneter Wärmeisolierung ausreichend für das Aufrechterhalten der Reaktion ist. Der Methanumsatz lag bei diesen Versuche zwischen 3 und 16%. Die höchste C_2 -Selektivität lag bei 58% und die geringste bei 34%. Das höchste Ethylen/Ethan-Verhältnis wird mit dem höchsten Sauerstoffanfangspartialdruck und Verweilzeit erzielt (Versuch 2 und 3). Bei diesen Versuche wird auch Propan mit einer Selektivität von 0,9 bzw. 0,5% gefunden. Versuche 5 und 6 unterscheiden sich durch die Eingangstemperatur. Bei Versuch 5 ist die Eingagstemperatur um 24 K höher als bei Versuch 6; die maximale Temperatur ist bei Versuch 5 um 34 K höher.

Durch die insgesamt höhere Temperaturen bei Versuch 5 ist hier der Methanumsatz um 1,8% höher als bei Versuch 6 (8,0% gegen 6,2%); die Sauerstoffumsätze unterscheiden sich nur um 6% und die C_2+ -Selektivitäten sind 40 und 34% für Versuch 5 bzw. 6.

Durch die bessere Wärmeabfuhr an die nicht beheizte Reaktorwand, konnte bei diesen Versuchen mit höheren Sauerstoffeingangskonzentrationen gearbeitet werden, und somit wurden auch höhere Methanumsatzgrade im Vergleich zu den Versuchen aus Tabelle 4.3 erreicht. Dies führt auch zu C_2+ -Ausbeuten von über 8% in der zweiten Meßreihe.

Versuche mit Erdgas/Luft-Gemischen

Erdgas enthält, neben höheren Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich Methan (ca. 85 Vol.-%). Für die oxidative Kopplung von Methan wurde in Laborversuchen bislang nur reines Methan verwendet. Der Einfluß der höheren Kohlenwasserstoffen auf den Reaktionsablauf blieb unbekannt. Ziel dieser Versuchsreihe mit Erdgas war es, den Einfluß der darin enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe auf die Produktverteilung bei der oxidativen Kopplung von Methan zu untersuchen.

Der integrale nicht-isotherme Festbettreaktor wurde mit 14,1 g $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorpellets (Pb 2) gefüllt ($L_{Sch} = 7$ cm). Die Länge der Vorheizzone war 25 cm und die der nachgeschalteten Quarzschüttung 8 cm. Erdgas wurde aus der Gasleitung entnommen. Eine typische Zusammensetzung für das Erdgas war:

Komponente	Vol.-%
CH_4	82
C_2H_6	4
C_3H_8	1
i- C_4H_{10}	0,1
n- C_4H_{10}	0,1
CO_2	1
N_2	11

Da der Überdruck in der Leitung sehr gering war, wurde eine Membranpumpe zu Gasförderung benutzt. Der Erdgasvolumenstrom wurde über einen Rotameter gemessen, mit der Annahme, daß Erdgas in erster Näherung dieselbe Dichte und Viskosität wie Methan hat. Zur Bestimmung der Molenströme der einzelnen Komponenten des Edukt- und Produktstroms wurde von beiden Ströme Gasanalysen durchgeführt. Zur Auswertung dieser Versuche wurde N_2 als innerer Standard benutzt. Zur Vereinfachung werden hier die C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe als eine Pseudokomponente C_{3+} zusammengefasst.

$$P_{C_{3+}} = P_{C_3H_8} + 1,33 P_{C_4H_{10}}$$

Die Reaktionsbedingungen der Versuche sind in Tabelle 4.6 aufgelistet.

Tabelle 4.6

Reaktionsbedingungen für die mit einem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator im Festbettreaktor mit Erdgas durchgeführten Versuche

Ver. Nr.	P_{CH_4} bar	P_{O_2} bar	P_{N_2} bar	$P_{C_2H_6}$ bar	$P_{C_{3+}}$ bar	P_{CO_2} bar	m_{kat}/V_{STP} g s/ml
1	0,467	0,0484	0,573	0,0181	0,0041	0,0089	0,298
2	0,470	0,0324	0,594	0,0202	0,0046	0,0080	0,292
3	0,479	0,0614	0,543	0,0241	0,0055	0,0070	0,294
4	0,469	0,0234	0,604	0,0208	0,0043	0,0067	0,294
5	0,444	0,0426	0,604	0,0167	0,0035	0,0078	0,289

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

Tabelle 4.7

Ergebnisse der mit Erdgas im Festbettreaktor durchgeführten Versuche

Ver. Nr.	T_O K	T_{max} K	T_e K	X_C^1 %	X_{O_2} %	S_{C_2+} %	C_2^{++}/C_2 %	C_3^{--}/C_3 %
1	894	1094	1056	7,4	84	36	0,252	0,164
2	893	982	973	4,0	55	48	0,073	0,041
3	868	1025	974	5,3	77	5,2	0,301	0,128
4	958	1041	1026	3,0	82	25	0,167	0,110
5	916	1061	1042	8,2	78	54	0,246	0,246

¹ Für die Berechnung siehe Kapitel 2

Ergebnisse der Versuche mit Erdgas im Festbettreaktor

Bei den Versuchen mit Erdgas liefert Versuch 3, mit den höchsten Sauerstoffpartialdruck und der geringsten Eingangstemperatur die schlechteste C_{2+} -Selektivität, obwohl hier die Verhältnisse Ethylen/Ethan und Propen/Propan am höchsten ausfallen. Zu hohe Eingangstemperaturen führen zur Durchoxidation der höheren Kohlenwasserstoffe (Versuch 4). Auch der in diesen Versuch benutzte niedrige Sauerstoffpartialdruck führt zu einer C_{2+} -Selektivität von nur 25 %.

Die Versuche mit Erdgas als Rohstoff weisen ein komplexeres Verhalten auf, als Versuche mit Methan. Die Anwesenheit von C_{3+} -Kohlenwasserstoffen kompliziert die Auswertung und Vergleich dieser Versuche, da diese ein unterschiedliches Verhalten aufweisen. In Tabelle 4.8 wurden die Änderungen der Molenströme der einzelnen Komponenten durch die Reaktion aufgelistet. Eine negative Änderung bedeutet Abreaktion, eine positive Änderung Bildung der Komponente.

Bei allen Versuche nimmt der Molenstrom der C_4 -Kohlenwasserstoffen ab. Bei Versuch 3, wo der Sauerstoffpartialdruck am

Reaktoreingang hoch war, reagiert auch Ethan und Propan ab. Derselbe Effekt wird bei Versuch 4 beobachtet, wo die Eingangstemperatur hoch war ($T_0 = 958 \text{ K}$). Zur Maximierung der C_2 -Ausbeuten muß ein Kompromiß zwischen der Kopplung von Methan und der Weiterreaktion der höheren Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Eine hohe Temperatur ist zwar günstig für die Methankopplung, wirkt sich aber für die höheren Kohlenwasserstoffe dadurch aus, daß diese durchoxidierten. Die Durchoxidation hängt auch vom Sauerstoffgehalt ab. Zu hohe Sauerstoffkonzentrationen haben eine negative Auswirkung für die Kopplung von Methan sowie auch für die Erhaltung höherer Kohlenwasserstoffe.

Tabelle 4.8

Änderung der Molenströme in Mol/s für die Versuche mit Erdgas (siehe Tabelle 4.6 und 4.7) im Festbettreaktor

Ver. Nr. Komp.	1	2	3	4	5
CH_4	$-4 \cdot 10^{-5}$	$-5 \cdot 10^{-6}$	$-6 \cdot 10^{-5}$	$-1,6 \cdot 10^{-5}$	$-4 \cdot 10^{-5}$
C_2H_6	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$-4 \cdot 10^{-5}$	$-6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-6}$
C_2H_4	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$
C_3H_8	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$-3,7 \cdot 10^{-6}$	$-1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$
C_3H_6	$1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
i- C_4H_{10}	$-2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$-4,7 \cdot 10^{-7}$	$-2,4 \cdot 10^{-7}$	$-1,6 \cdot 10^{-7}$
n- C_4H_{10}	$-6 \cdot 10^{-7}$	$-1 \cdot 10^{-8}$	$-7 \cdot 10^{-7}$	$-3,5 \cdot 10^{-7}$	$-2,5 \cdot 10^{-7}$
CO_2	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
O_2	$-8 \cdot 10^{-5}$	$-3,3 \cdot 10^{-5}$	$-9,3 \cdot 10^{-5}$	$-3,2 \cdot 10^{-5}$	$-8 \cdot 10^{-5}$

Durch Aufrundungen stimmen hier die Bilanzen nicht. Fehler in der Kohlenstoffbilanz $< 3\%$.

Untersuchungen in der katalytischen Wirbelschicht mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator

In diesem Abschnitt wird auf die Versuche mit den zwei $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren Pb 1 und Pb 2 (siehe Kapitel 3.1) im

Wirbelschichtreaktor eingegangen. Ziel dieser Versuche war es das Verhalten dieser Katalysatoren in der isothermen katalytischen Wirbelschicht unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Methan zu Sauerstoffverhältnis, modifizierte Verweilzeit) zu untersuchen.

PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysatoren ($d_p < 0,25$ mm) wurden im Temperaturbereich zwischen 923 bis 1073 K mit Methan zu Sauerstoffverhältnissen von 5 bis 20 /4, 6/ untersucht. Im vorangegangenen Abschnitt wurden die Ergebnisse der Untersuchungen im nicht-isothermen Festbettreaktor mit Katalysatorpellets vorgestellt. Bislang lagen keine Kenntnisse über das Verhalten von PbO-Katalysatoren in Wirbelschichtreaktoren vor. Die Ergebnisse der hier mitgeteilten Versuche sollten hinsichtlich der erzielbaren C₂+-Selektivitäten mit den schon bekannten Untersuchungen (siehe auch Kapitel 1.1) verglichen werden.

Um vergleichbare Versuchsbedingungen einzustellen wurden die Versuchsvariablen in der katalytischen Wirbelschicht zwischen folgenden Grenzen variiert:

$$\begin{aligned} 0,4 \text{ g s/ml} &< m_{\text{kat}}/\dot{V} < 2,6 \text{ g s/ml} \\ 50 \text{ g} &< m_{\text{Kat}} < 150 \text{ g} \\ 773 \text{ K} &< T_R < 1110 \text{ K} \\ 3 &< \text{CH}_4/\text{O}_2 < 11 \end{aligned}$$

Im Anhang B sind die Datenblätter für die in der Wirbelschicht durchgeführten Versuche in Form von Tabellen angegeben.

Die Gasproben wurden oberhalb der expandierten Katalysatorschüttung über ein Probenahmerohr (vergl. Kapitel 3.2) entnommen, um Reaktionen im freien Gasraum weitgehend zu vermeiden. Bei einigen Versuche wurden Partialdruckprofile in der Katalysatorschüttung für eine spätere reaktionstechnische Simulation gemessen (siehe Kapitel 5).

Im nächsten Abschnitt wird die Abhängigkeit der C_2 -Selektivität von der Reaktionstemperatur, dem Methan zu Sauerstoffverhältnis und der modifizierten Verweilzeit beschrieben.

Ergebnisse der Untersuchungen in der katalytischen Wirbelschicht mit den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatoren

Beide PbO -Katalysatoren zeigen für dasselbe CH_4/O_2 -Verhältnis ein ähnliches Selektivitätsverhalten. In Abbildung 4.14 wurden die gemessenen C_2 -Selektivitäten für die beiden Katalysatoren Pb1 und Pb2 in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen; die Ergebnisse stimmen gut überein. Auch das Ethylen/Ethan-Verhältnis (siehe Abbildung 4.15) zeigt bei gleicher Verweilzeit für beide Katalysatoren dieselbe Abhängigkeit von der Temperatur. Im folgenden wird nicht mehr zwischen beiden Katalysatoren unterschieden, sondern beide gemeinsam behandelt.

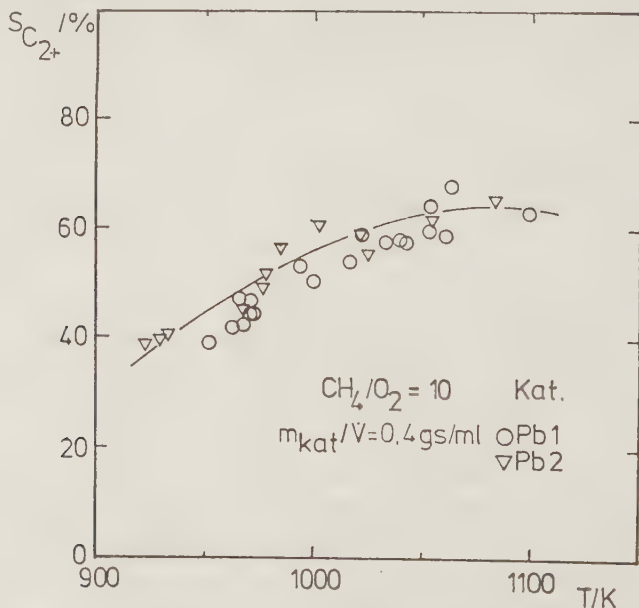


Abbildung 4.14. Abhängigkeit der C_2 -Selektivität von der Temperatur in der katalytischen Wirbelschicht für Katalysatoren Pb 1 und Pb 2 ($X_{O_2} > 90\%$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

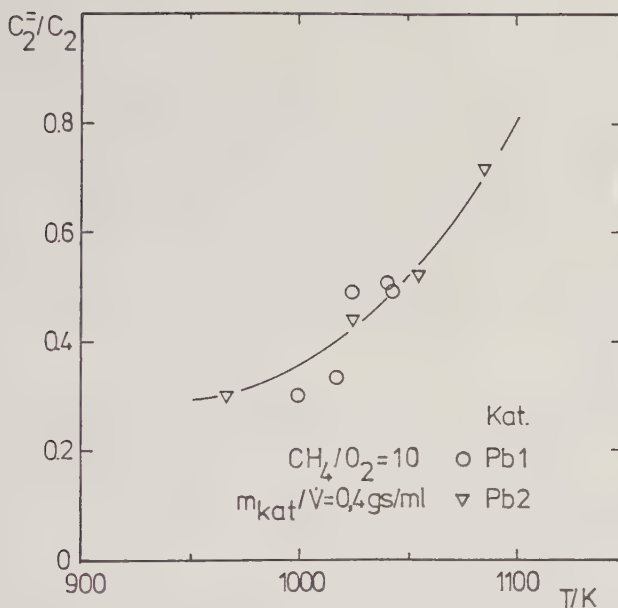


Abbildung 4.15. Abhängigkeit des Ethylen/Ethan-Verhältnisses von der Temperatur in der katalytischen Wirbelschicht für Katalysatoren Pb1 und Pb 2 ($X_{O_2} > 90\%$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

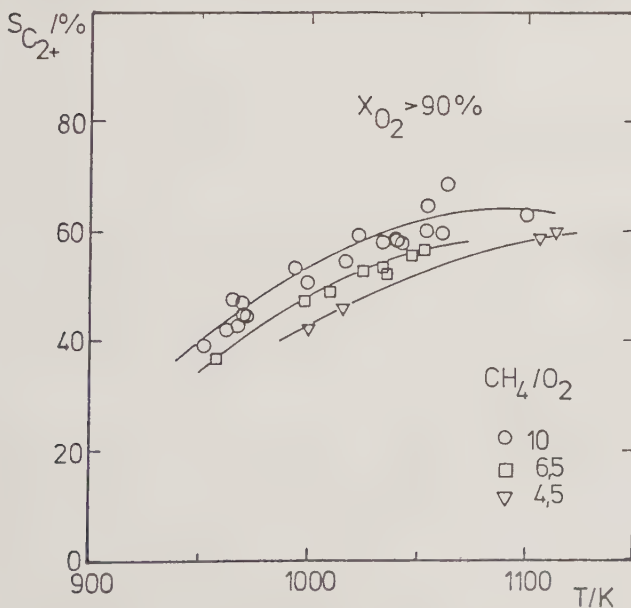


Abbildung 4.16. Abhängigkeit der C_{2+} -Selektivität von der Temperatur und dem CH_4/O_2 -Verhältnis in der katalytischen Wirbelschicht für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator

In Abbildungen 4.16 ist die Abhängigkeit der C_2 .-Selektivität von der Reaktionstemperatur mit dem CH_4/O_2 -Verhältnis als Parameter für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator zu sehen. Die C_2 .-Selektivität steigt mit zunehmender Temperatur für verschiedene CH_4/O_2 -Verhältnisse. Bei hohen Temperaturen ($T > 1070\text{ K}$) flacht der Verlauf der Kurven für die C_2 .-Selektivität ab. Mit steigendem Sauerstoffgehalt nimmt die C_2 .-Selektivität ab, was in Übereinstimmung mit Versuchen im isothermen Festbett /4, 6/ steht.

In den Abbildungen 4.17 und 4.18 wurde die C_2 .-Selektivität als Funktion der Temperatur für verschiedene modifizierte Verweilzeiten (oder höhere Katalysatoreinwaagen bei gleichen Gasgeschwindigkeiten) und Methan/Sauerstoff-Eingangsverhältnisse aufgetragen. Der Sauerstoffumsatz war für alle Versuche größer als 90%. Die Ergebnisse aus Abbildungen 4.17 und 4.18 zeigen eine Zunahme der Selektivität mit der Temperatur für geringe ($m_{kat}/V = 0,6\text{ g s/ml}$, $m_{Kat} = 50\text{ g}$) und für höhere Verweilzeiten ($m_{Kat} = 100\text{ g}$). Beim Vergleich der Versuche mit verschiedenen Reaktionsbedingungen wird folgender Trend beobachtet:

- a) Die C_2 .-Selektivität ist praktisch unabhängig von der modifizierten Verweilzeit.
- b) Die C_2 .-Selektivität nimmt mit höherem Sauerstoffgehalt ab.
- c) Temperaturen höher als ca. 1050 K sind nicht vorteilhaft, denn die C_2 .-Selektivität bleibt in diesem Bereich annähernd konstant (siehe Abbildung 4.16). Dies deutet auf die Weiteroxidation der Kopplungsprodukte bei den höheren Temperaturen.
- d) Aus den Abbildungen 4.19 und 4.20 ist zu erkennen, daß das Ethylen/Ethan-Verhältnis mit der Temperatur steigt. Weiterhin steigt das Verhältnis bei höheren Verweilzeiten, was wiederum für die Bildung von Ethylen aus Ethan spricht. Aus Abbildung 4.20 ist zu entnehmen, daß höhere Sauerstoffkonzentrationen bei Temperaturen über 1000 K

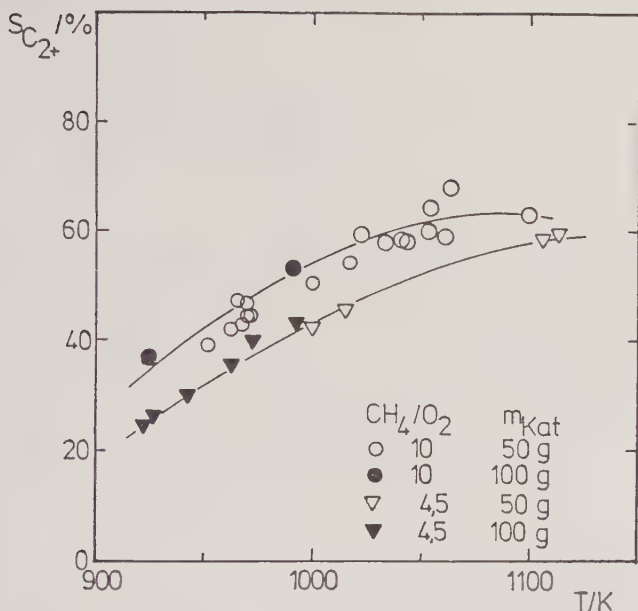


Abbildung 4.17. Abhängigkeit der C_{2+} -Selektivität von der Temperatur in der katalytischen Wirbelschicht für den PbO/Al_2O_3 -Katalysator für verschiedene Katalysatoreinwaagen und Methan/Sauerstoff-Verhältnisse

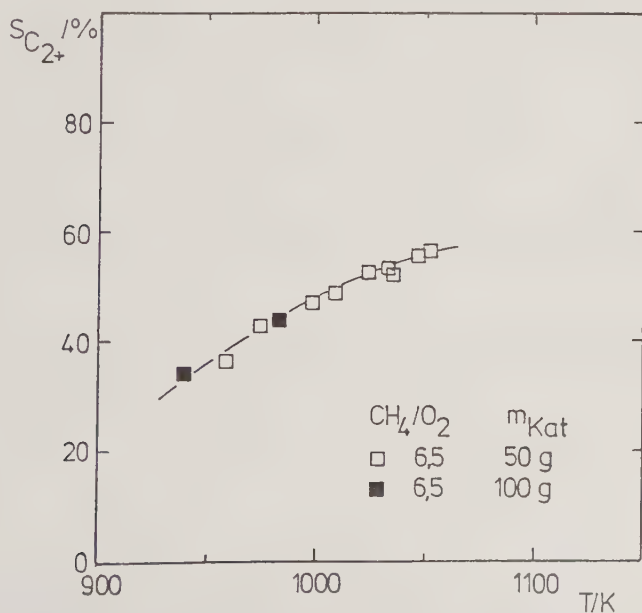


Abbildung 4.18. Abhängigkeit der C_{2+} -Selektivität von der Temperatur in der katalytischen Wirbelschicht für den PbO/Al_2O_3 -Katalysator für verschiedene Katalysatoreinwaagen

geringere $\overline{C_2}/C_2$ -Verhältnisse zur Folge haben. Bei tiefen Temperaturen (< 1000 K) ist das $\overline{C_2}/C_2$ -Verhältnis praktisch unabhängig vom Sauerstoffgehalt.

In den Abbildungen 4.21-28 wurden gemessene Partialdruckprofile als Funktion der Position in der katalytischen Wirbelschicht für verschiedene Reaktionsbedingungen aufgetragen. Die gemessenen Partialdrücke sind ein Mittelwert aus der Blasen- und Suspensionsphase der Wirbelschicht. Es ist zu erkennen, daß der Sauerstoffpartialdruck im Reaktor schnell abnimmt und nach 2 cm vollständig ist. Der Hauptteil der Reaktion läuft im unteren Teil der Schüttung ab; der Rest der Wirbelschicht dient dem Wärmeaustausch. Bei Temperaturen unterhalb 973 K (Abbildungen 4.21-24 und 4.28) wird ein kontinuierlicher Anstieg der Partialdrücke von Ethan und Ethylen in der expandierten Wirbelschicht beobachtet. Bei $T = 973$ K (Abbildung 4.25) steigt der Ethylenpartialdruck, während der Partialdruck von Ethan gegen Ende der Schüttung abnimmt, weil es ein Zwischenprodukt ist. Ethan reagiert zugunsten von Ethylen ab. Bei Temperaturen über 973 K (Abbildungen 4.26 und 4.27) durchlaufen die Ethan- und Ethylenkurven ein Maximum. Bei den hohen Temperaturen reagiert Ethan schnell zum Ethylen, das unter diesen Bedingungen durchoxidiert. Mit steigender Temperatur und zunehmenden Methan zu Sauerstoffverhältnis nimmt der C_2 -Anteil zu; das Ethylen zu Ethanverhältnis erhöht sich mit der Temperatur um bei 1073 K einen Wert um 1 zu erreichen (vergl. Abbildung 4.27).

Der höchste Ethanpartialdruck wird bei 993 K mit 0,0088 bar erreicht (Abb. 4.26); der Ethylenpartialdruck ist 0,0078 bar.

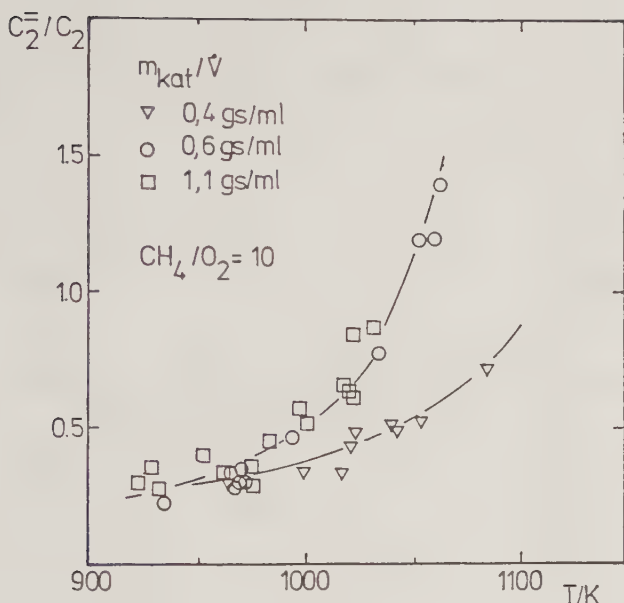


Abbildung 4.19. Abhängigkeit des Ethylen/Ethan-Verhältnisses von der Temperatur und der Verweilzeit für den PbO/Al_2O_3 -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht

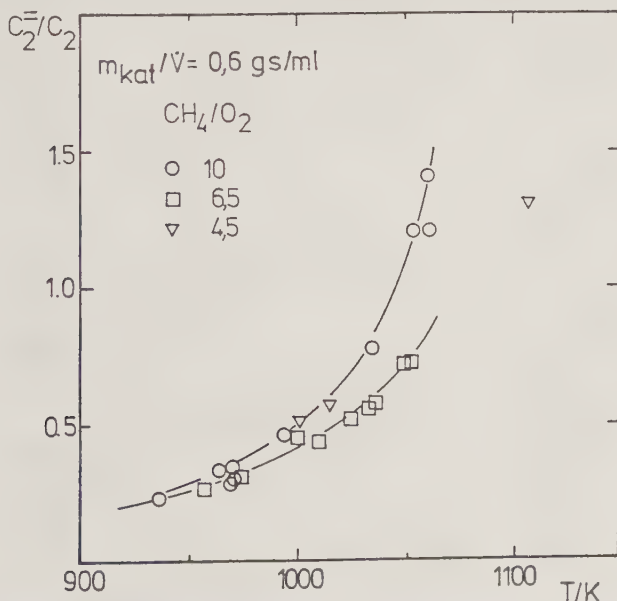


Abbildung 4.20. Abhängigkeit des Ethylen/Ethan-Verhältnisses von der Temperatur und vom Methan/Sauerstoff-Verhältnis für den PbO/Al_2O_3 -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht

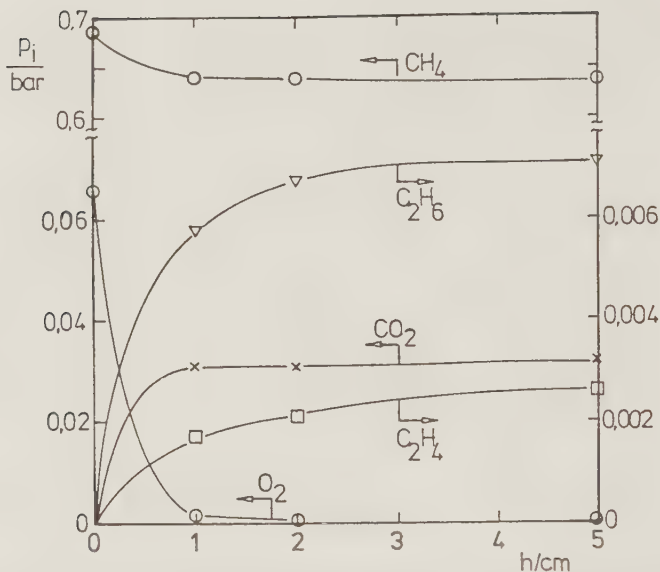


Abbildung 4.21. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T= 926 \text{ K}$, $u= 0,07 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2= 10$, $P= \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

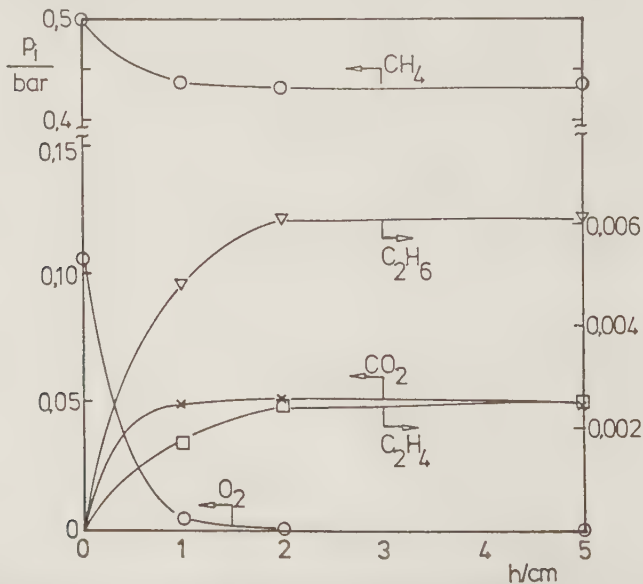


Abbildung 4.22. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T= 926 \text{ K}$, $u= 0,07 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2= 5$, $P= \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

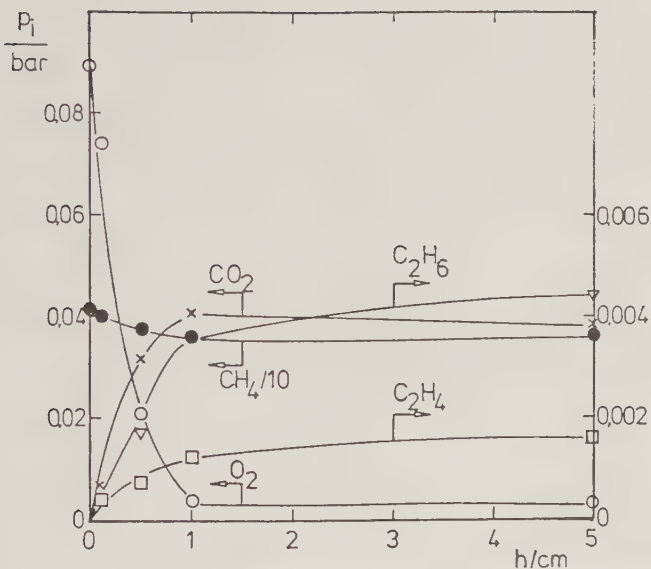


Abbildung 4.23. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T = 923 \text{ K}$, $u = 0,09 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,5$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

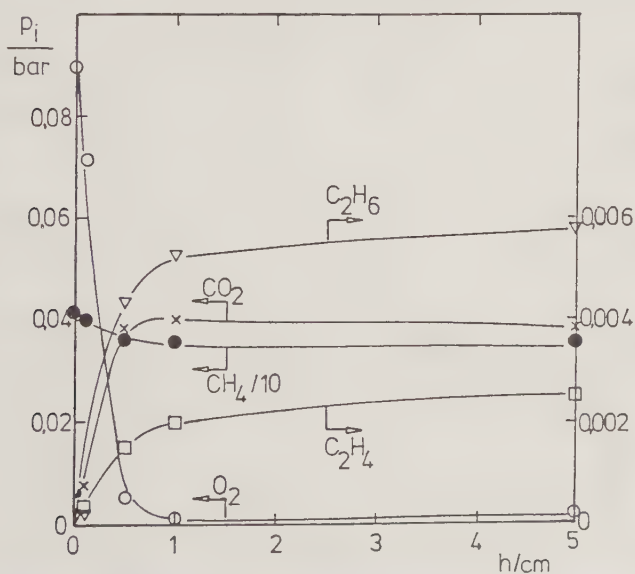


Abbildung 4.24. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T = 943 \text{ K}$, $u = 0,09 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,5$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

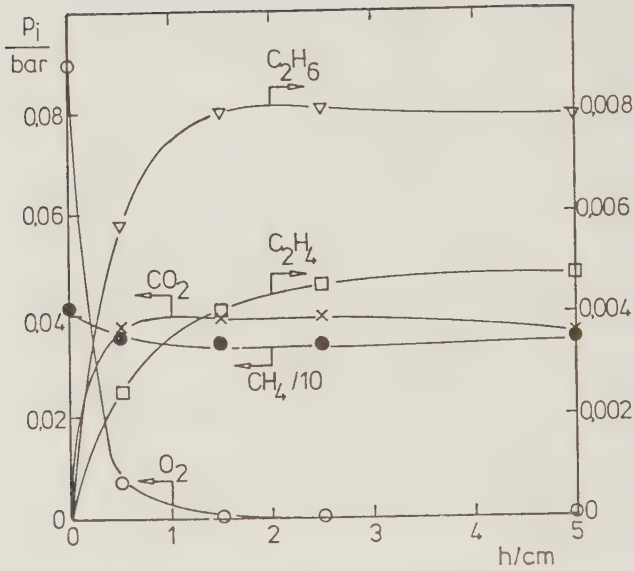


Abbildung 4.25. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T = 973 \text{ K}$, $u = 0,09 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,5$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

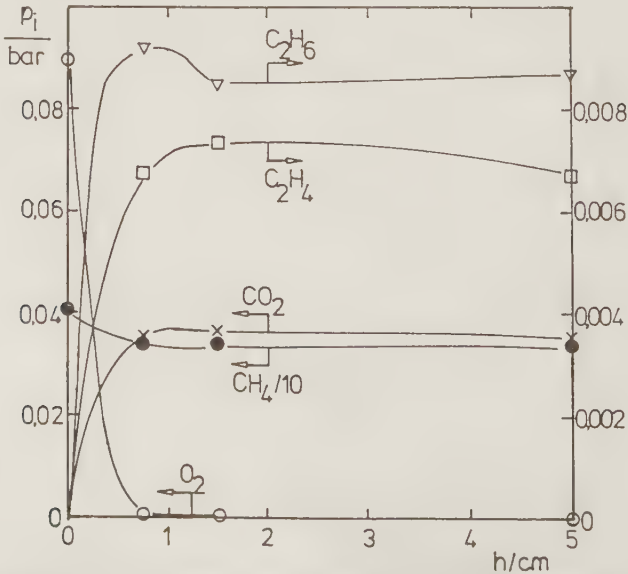


Abbildung 4.26. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T = 993 \text{ K}$, $u = 0,09 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,5$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

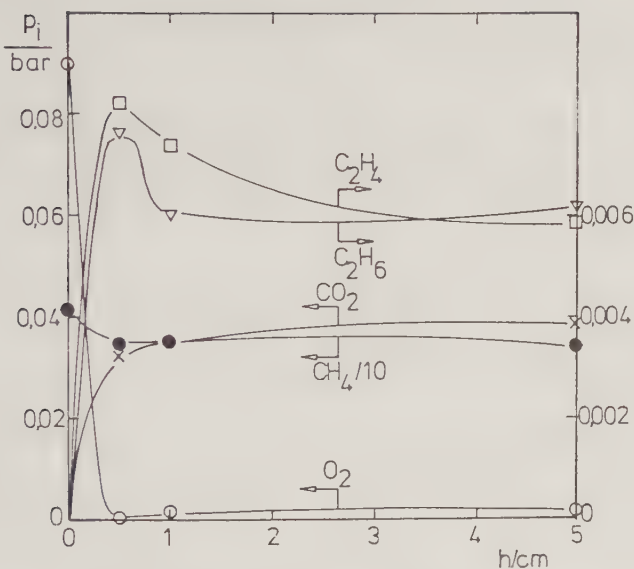


Abbildung 4.27. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T = 1073 \text{ K}$, $u = 0,10 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,5$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

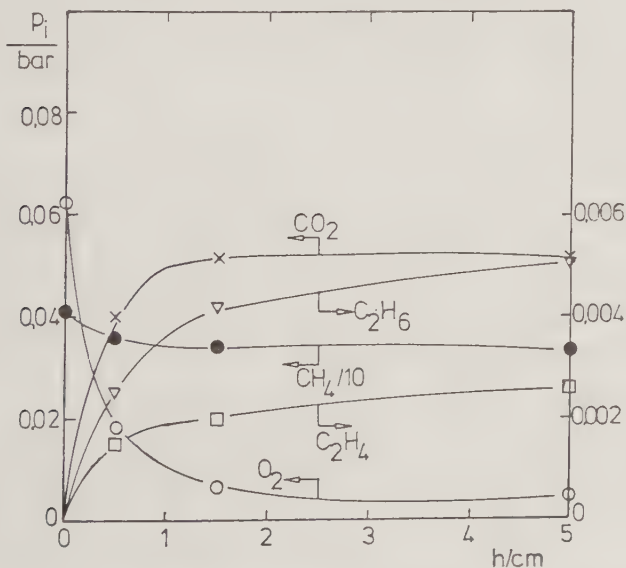


Abbildung 4.28. Konzentrationsprofile in der katalytischen Wirbelschicht für den $\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ($T = 943 \text{ K}$, $u = 0,09 \text{ m/s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

Vergleich und Diskussion der Ergebnisse aus dem isothermen /6/ und dem nicht-isothermen Festbettreaktor sowie der katalytischen Wirbelschicht

In diesem Abschnitt werden die im nicht-isothermen Festbettreaktor und in der katalytischen Wirbelschicht erhaltenen Ergebnisse mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verglichen und diskutiert.

Vergleichswerte im isothermen Festbettreaktor für denselben Katalysator sind in der Arbeit von Lehmann /6/ zu finden; sie werden an dieser Stelle zur Diskussion herangezogen.

Durch die exotherme Reaktion entstehen im nicht-isothermen Festbettreaktor stark ausgeprägte Temperaturprofile mit Temperaturanstiegen von bis zu 200 K in der Katalysatorschüttung. Bleioxid verdampft bei 1140 K; darum wurden Temperaturen höher als 1110 K vermieden. Bei den durchgeführten Versuchen mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator wurden C_2 ,-Selektivitäten bis zu 70% ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 15$) bei vollständigem Sauerstoffumsatz gemessen. Geringere Methan zu Sauerstoffverhältnisse führen zu geringeren C_2 ,-Selektivitäten, auch wenn unter diesen Bedingungen die Temperatur in der Katalysatorschüttung höher ist.

Die Bildung von Ethylen wird durch hohe Temperaturen in der Katalysatorschüttung des nicht-isothermen Festbettreaktors begünstigt. In Abbildung 4.29 wurde das Ethylen zu Ethanverhältnis in Abhängigkeit der maximalen Temperatur in der Katalysatorschüttung für Methan zu Sauerstoffverhältnisse von ca. 10 und Sauerstoffumsätzen größer 80% aufgetragen. Maximale Ethylenanteile ($\bar{\text{C}}_2/\text{C}_2 = 0,5$) wurden bei einer maximalen Temperatur von 1100 K erzielt. Im Vergleich zu den in der katalytischen Wirbelschicht erzielbaren Ethylen zu Ethanverhältnissen (vergl. Abbildungen 4.19 und 4.29) sind die Werte für den nicht-isothermen Festbettreaktor geringer. In der

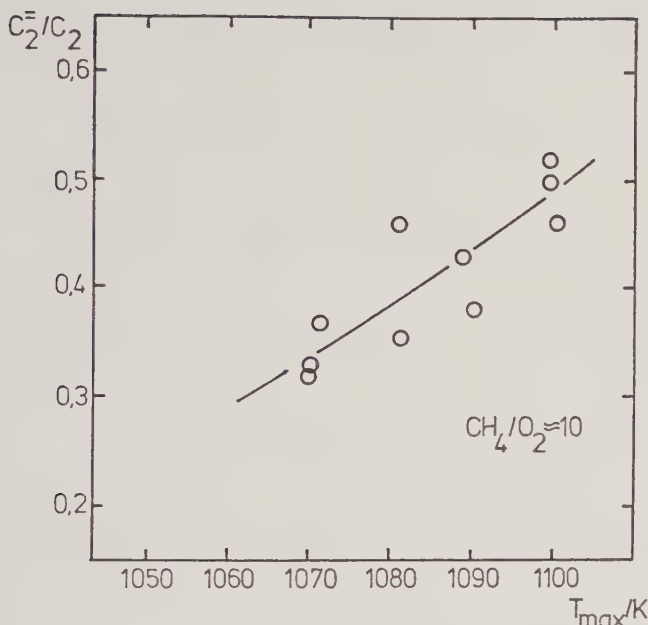


Abbildung 4.29. Ethylen/Ethan-Verhältnis im integralen nicht-isothermen Festbettreaktor in Abhängigkeit der maximalen Temperatur in der $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorschüttung

katalytischen Wirbelschicht wurden Ethylen zu Ethanverhältnisse von bis zu 1,4 bei sehr hohen modifizierten Verweilzeiten ($m_{kat}/\dot{V} = 1,1 \text{ g s/ml}$) gemessen; bei geringeren Verweilzeiten von ca. $0,4 \text{ g s/ml}$ wurden Werte bis zu 0,6 bei ca. 1100 K ermittelt. Diese im Vergleich zum Festbettreaktor günstigeren Ethylen zu Ethanverhältnisse sind der höheren Verweilzeit der Gase und der einheitlich hohen Temperatur in der katalytischen Wirbelschicht zuzuordnen.

Der Vergleich zwischen den C_2 ,-Selektivitäten aus dem isothermen Festbettreaktor und der katalytischen Wirbelschicht (siehe Abbildungen 4.30 und 31) in Abhängigkeit von der Temperatur für Sauerstoffumsatzgrade $> 90\%$ zeigt deutliche Un-

terschiede für beide Reaktionssysteme. Während für die Wirbelschicht die C_2 ,-Selektivität bei geringen Verweilzeiter ständig zunimmt, durchläuft die C_2 ,-Selektivität im isothermen Rohrreaktor ein Maximum. Offensichtlich muß die Gasphasenreaktion in der Wirbelschicht durch die Anwesenheit von Gasblasen eine wichtige Rolle spielen. Die Sauerstoffkonzentration ist in der Blase höher als in der Suspensionsphase, so daß die Produkte, die in die Blase hineindiffundieren, dort durchoxidiert werden können. Im Rohrreaktor gibt es in der reagierenden Phase keine Überkonzentrationen von Sauerstoff. Die Sauerstoffkonzentration nimmt kontinuierlich in axialer Richtung ab. Deswegen ist bei niedrigen Temperaturen die C_2 ,-Selektivität im Rohrreaktor höher als in der Wirbelschicht. Bei hohen Temperaturen ist aber die homogene Gasphasenreaktion auch selektiv, so daß die Durchoxidation der Produkte in der Wirbelschicht nicht stark zum Tragen kommt. Die C_2 ,-Selektivität für die homogene Gasphasenreaktion durchläuft im Temperaturbereich von ca. 1100 K ein Maximum /9/, dort wo auch die C_2 ,-Selektivität in der katalytischen Wirbelschicht maximale Werte erreicht.

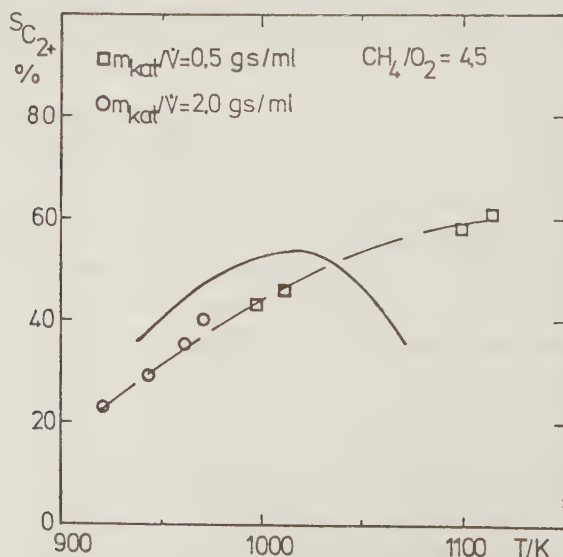


Abbildung 4.30. Abhängigkeit der C_2 ,-Selektivität von der Temperatur für den PbO/Al_2O_3 -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht (Symbole) und im isothermen Festbettreaktor (durchgezogene Linie) für $X_{O_2} > 90\%$

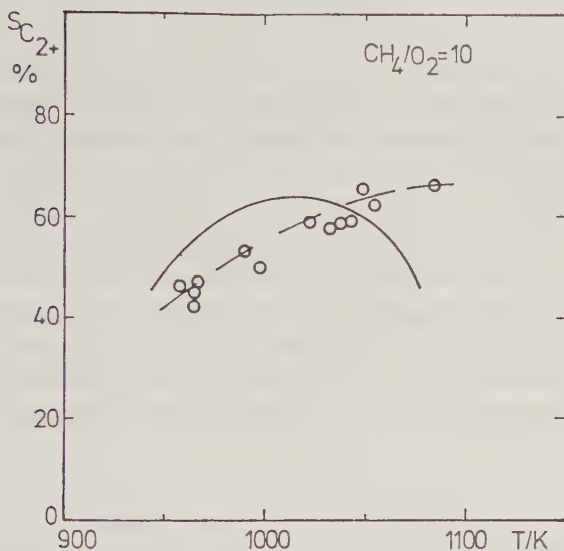


Abbildung 4.31. Abhängigkeit der C_{2+} -Selektivität von der Temperatur für den PbO/Al_2O_3 -Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht (Symbole) und im isothermen Festbettreaktor (durchgezogene Linie) für $X_{O_2} > 90\%$

Einfluß der Eduktzusammensetzung auf den Reaktionsablauf mit einem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator

Es wurde in einem vorangegangenen Abschnitt der Einfluß vom Einsatz von Erdgas als Kohlenstoffquelle auf den Reaktionsablauf bei der oxidativen Methankopplung mitgeteilt. Bei diesen Versuche kam nur der nichtisotherme Festbettreaktor zum Einsatz, und es konnte gezeigt werden, daß unter den Bedingungen der oxidativen Kopplung von Methan die höheren im Erdgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe zur Durchoxidation neigen. Um den Einfluß der Eduktgaszusammensetzung auf den Reaktionsablauf in der katalytischen Wirbelschicht und im nicht-isothermen Festbettreaktor zu untersuchen, wurden Experimente mit zwei in Serie geschalteten Reaktoren (entweder Festbett und Wirbelschicht oder in umgekehrter Reihenfolge) durchgeführt. Dem ersten Reaktor wurde ein Methan/Luftstrom

zugeleitet; so lieferte dieser Reaktor ein Produktspektrum, aus dem Reaktionswasser auskondensiert wurde. Da der Sauerstoffumsatzgrad in der ersten Reaktionsstufe weitgehend vollständig war, wurde dem Gasstrom vor den zweiten Reaktor Luft zugeführt.

Ziel der Versuche war es, die Änderung der Produktverteilung durch den zweiten Reaktor (Festbett oder Wirbelschicht) in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen zu untersuchen und zu prüfen inwieweit die Erhöhung des Methanumsatzes durch den zweiten Reaktor zu einer Verbesserung der Produktausbeute führen kann.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Festbett als erste Reaktionsstufe und die Wirbelschicht als zweite Stufe eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen wurden für das Festbett durch unterschiedliche Eingangstemperaturen und Methan zu Sauerstoffverhältnisse so gewählt, daß verschiedene C_2 ,-Selektivitäten resultierten. Durch unterschiedliche Luftzugaben vor der Wirbelschicht bei fast konstanter Temperatur konnte der Einfluß der Erhöhung des Methanumsatzes auf die C_2 ,-Selektivität und -Ausbeute bestimmt werden. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Wirbelschicht als erste Reaktionsstufe eingesetzt. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen in diesem Reaktor konnten dem zweiten Reaktor (Festbett) unterschiedliche Produktspektren vorgegeben werden. Es konnte durch Änderung der Betriebsbedingungen im zweiten Reaktor auch hier der Einfluß der Erhöhung des Gesamtmethanumsatzgrades auf die erzielbare C_2 ,-Selektivität und -Ausbeute untersucht werden.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen werden in den nächsten zwei Abschnitten mitgeteilt; in dem anschließenden Abschnitt werden sie diskutiert.

Versuche mit dem System Festbett-Wirbelschicht

In dieser Versuchsserie wurden die Reaktionsbedingungen im Festbettreaktor und in der Wirbelschicht geändert. Die Temperatur der Wirbelschicht wurde annähernd konstant gehalten (1013-1023 K). Der Festbettreaktor wurde mit 13,8 g PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysatorpellets (Pb 2) gefüllt ($L_{Sch} = 6,5$ cm). Der gesamte Reaktor war im Ofen untergebracht. Die Einwaage in der Wirbelschicht betrug 50 g PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysatorkörner (Pb 2). Die Reaktionsbedingungen für beide Reaktoren und die Ergebnisse für das Festbett und für das Gesamtsystem Festbett und Wirbelschicht sind in Tabelle 4.9 aufgelistet.

Tabelle 4.9

Ergebnisse der Versuche mit Festbett und Wirbelschicht in serie geschaltet (Katalysator PbO/ γ -Al₂O₃)

Festbett

Ver Nr	T ₀ K	T _{max} K	T _e K	CH ₄ /O ₂ -	m _{kat} /V ¹ gs/ml	X _{CH₄} %	X _{O₂} %	S _{C₂+} %	C ₂ ⁼ /C ₂ -	Y _{C₂+} %
1	-	-	-	8,3	0,64	11,8	99	59	0,61	7,0
2	1052	1077	994	9,0	0,51	11,1	92	63	0,54	7,0
3	1017	1053	1024	21,0	0,38	5,5	88	73	0,37	4,0
4	1028	1054	1028	18,6	0,38	5,6	84	73	0,37	4,1
5	1033	1056	1025	20,0	0,39	6,0	88	74	0,45	4,4

Festbett+Wirbelschicht

Ver Nr	T _R K	CH ₄ /O ₂ ² -	m _{kat} /V ¹ gs/ml	X _{CH₄} ² %	X _{O₂} ² %	S _{C₂+} ² %	C ₂ ⁼ /C ₂ ² -	Y _{C₂+} ² %
1	1023	3,3	1,75	21,8	97	41	1,02	8,9
2	1013	5,7	1,68	14,4	97	50	1,05	7,2
3	1013	7,3	1,25	11,5	93	53	0,77	6,1
4	1013	12,9	1,29	7,8	96	63	0,81	4,9
5	1013	8,2	1,16	10,8	92	58	0,77	6,3

¹ Auf die Wirbelschicht bezogen

² Für das Gesamtsystem Festbett + Wirbelschicht

Aus Tabelle 4.9 geht hervor, daß der Beitrag vom zweiten Reaktor zur C_2 ,-Ausbeute sehr gering ist, obwohl der Methanumsatz z.B. bei Versuch 1 und 3 fast verdoppelt wurde. Das Ethylen zu Ethanverhältnis nimmt aber durch den zweiten Reaktor zu, so daß die Bildung des Folgeprodukts Ethylen begünstigt wird. Die Abnahme der C_2 ,-Selektivität für das Gesamtsystem gegenüber dem ersten Reaktor bedeutet, daß in den zweiten Reaktor ein höherer Anteil der C_2 ,-Kohlenwasserstoffe durchoxidiert als durch die Kopplung von Methan gebildet wird. Die Ergebnisse dieser Versuche werden zusammen mit denen aus dem nächsten Abschnitt diskutiert.

Versuche mit dem System Wirbelschicht-Festbett

In dieser Versuchsreihe wurde die Wirbelschicht als erste Reaktionsstufe eingesetzt und das Festbett als zweiter Reaktor. Die Wirbelschicht wurde mit 50,2 g $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorkörner (Pb 2) und das Festbett mit 13,5 g $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysatorpellets (Pb 2) ($L_{Sch} = 6,5$ cm) gefüllt. Die Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 4.10 aufgelistet.

Aus Tabelle 4.10 geht hervor, daß die C_2 ,-Ausbeute und der Methanumsatzgrad nach der zweiten Reaktionsstufe höher ist als nach dem ersten Reaktor. Außer für Versuch Nr. 3, wo die C_2 ,-Selektivität nahezu unverändert bleibt, nimmt sie für die anderen Versuche ab und das Ethylen zu Ethanverhältnis ist nach beiden Reaktoren nahezu konstant. Dies bedeutet, daß die Bildung von Ethylen durch die Durchoxidation dieser Komponente ausgeglichen wird; dasselbe gilt für die Bildung von Ethan und seine Weiterreaktion zu Ethylen. Durch dieses Verhalten nimmt bei gleichbleibenden Ethylen zu Ethanverhältnis die C_2 ,-Selektivität ab, wie es in den Versuchen gefunden worden ist.

Tabelle 4.10

Ergebnisse der Versuche mit Wirbelschicht und Festbett in serie geschaltet (Katalysator $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Wirbelschicht

Ver Nr	T_R K	CH_4/O_2 -	$m_{\text{kat}}/\bar{V}$ gs/ml	X_{CH_4} %	X_{O_2} %	S_{C_2+} %	$\bar{C}_2/\text{C}_2$ -	Y_{C_2+} %
1	1032	9,0	1,10	8,2	89	51	0,87	4,2
2	1022	9,1	0,90	7,9	80	52	0,63	4,1
3	1023	8,9	0,90	7,4	76	51	0,61	3,8
4	1033	9,1	0,90	9,1	87	55	0,74	5,0
5	1025	9,0	0,89	10,9	99	58	0,46	6,3
6	1023	9,0	0,90	9,4	95	54	0,85	5,1

Wirbelschicht+Festbett

Ver Nr	T_0 K	T_{max} K	T_e K	CH_4/O_2 ¹ -	$m_{\text{kat}}/\bar{V}$ ² gs/ml	$X_{\text{CH}_4}^1$ %	$X_{\text{O}_2}^1$ %	$S_{\text{C}_2+}^1$ %	$\bar{C}_2/\text{C}_2$ ¹ -	$Y_{\text{C}_2+}^1$ %
1	885	1009	996	5,6	0,27	11,0	73	45	0,66	5,0
2	917	1041	1027	5,3	0,20	11,8	74	49	0,51	5,8
3	878	918	913	7,6	0,24	9,2	80	52	0,70	4,8
4	928	1019	1006	5,0	0,19	12,6	72	52	0,62	6,6
5	967	1048	1032	5,5	0,21	14,0	81	56	0,47	7,8
6	961	1031	1016	6,2	0,22	11,9	81	53	0,66	6,3

¹ Für das Gesamtsystem Wirbelschicht + Festbett

² Auf das Festbett bezogen

Dikussion über den Einfluß der Eduktzusammensetzung auf den Reaktionsablauf

Aus den Ergebnissen der Versuche beider Meßreihen mit zwei in serie geschalteten Reaktoren geht hervor, daß die C_2 -

Selektivität durch die zweite Reaktionsstufe abnimmt; die C_2+ -Ausbeute nimmt aber zu. In der ersten Versuchsreihe (Festbett+Wirbelschicht) nimmt das Ethylen/Ethan-Verhältnis von der ersten zur zweiten Reaktionsstufe zu, während es in der zweiten Versuchsreihe (Wirbelschicht+Festbett) nahezu konstant bleibt. Die Wirbelschicht ist, wie es Versuche in diesen Reaktionssystem zeigen, geeigneter als der Festbettreaktor zur Erzeugung des Folgeprodukts Ethylen, weil dort die Verweilzeit des Gases im Reaktor höher ist und das Folgeprodukt bevorzugt gebildet wird. So ist das Ethylen/Ethan-Verhältnis besser in den Versuchen bei denen die Wirbelschicht als zweite Reaktionsstufe eingesetzt war.

Die Versuche mit zwei in Serie geschalteten Reaktoren zeigen, daß die C_2+ -Selektivität in der zweiten Reaktionsstufe durch Oxidation hauptsächlich des Ethylens abnimmt, unabhängig davon, ob es sich dabei um die Wirbelschicht oder das Festbett handelt. Da aber der Methanumsatz zunimmt, wird die Ausbeute der C_2+ -Kohlenwasserstoffe erhöht, nicht aber in dem Maße wie es in der ersten Reaktionsstufe geschieht. Dies spricht für die Durchoxidation der Produkte. Die Ergebnisse zeigen aber auch, daß die Abnahme der C_2+ -Selektivität höher ist, wenn der Wirbelschichtreaktor als zweite Reaktionsstufe eingesetzt wird. Dies geschieht möglicherweise durch die hohe Luftzufuhr von dieser Reaktionsstufe (vgl. Tabelle 4.9) und der hohen Verweilzeit im Reaktor. Bei den Versuchen mit dem Festbett als zweite Reaktionsstufe und geringer Luftzufuhr für diese Stufe, nimmt die C_2+ -Selektivität nicht stark ab. Beim Vergleich zwischen den Daten aus Tabellen 4.5 und 4.10 ist zu erkennen, daß bei gleicher C_2+ -Ausbeute das Verhältnis Ethylen/Ethan günstiger ist, wenn die zwei in Serie geschalteten Reaktoren mit Luftzwischenzufuhr betrieben werden.

Untersuchungen in der katalytischen Wirbelschicht mit einem CaO-Katalysator

Es wurden Versuche in einer katalytischen Wirbelschicht im Temperaturbereich von 973 bis 1073 K mit einem CaO-Katalysator durchgeführt, um sein Verhalten unter den Bedingungen der oxidativen Kopplung von Methan zu untersuchen. Es sollte der Einfluß der Temperatur, der modifizierten Verweilzeit und des Methan zu Sauerstoffverhältnisses auf die C_2 ,-Selektivität ermittelt werden. Für die Versuche wurden 72 g Katalysator eingesetzt.

Die Ergebnisse der Versuche mit den CaO-Katalysator in der Wirbelschicht sind im Anhang Tabelle B.3 zusammengefaßt. In den Abbildungen 4.32 und 4.33 wurden die Ergebnisse der Versuche mit den CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht aufgetragen. In Abbildung 4.32 ist die Abhängigkeit der C_2 ,-Selektivität von der Temperatur für verschiedene Verweilzeiten zu sehen. Dabei durchläuft die C_2 ,-Selektivität ein Maximum (53%), das bei einer Temperatur von ca. 1030 K liegt. Dieser Wert stimmt mit den von Carreiro /3/ im Festbettreaktor gefundenen überein. Kurze Verweilzeiten mit vollständigem Sauerstoffumsatz liefern die höchsten Selektivitäten. Wenn die Verweilzeit dann noch erhöht wird, nimmt die C_2 ,-Selektivität durch Oxidation der Produkte ab, weil diese länger in der Reaktionszone verbleiben und schon nach ihrer Bildung mit dem vorhandenen Sauerstoff durchoxidiert werden können. In Abbildung 4.33 wurde die Abhängigkeit der Ethylen/Ethan-Verhältnisses von der Temperatur für verschiedene Verweilzeiten aufgetragen. Das $C_2^= / C_2$ -Verhältnis nimmt mit der Temperatur zu. Während bei tiefen Temperaturen ($T < 1013$ K) kein Einfluß der Verweilzeit zu erkennen ist, wird die Abhängigkeit von der Verweilzeit bei hohen Temperaturen erst deutlich: eine höhere Verweilzeit hat ein höheres $C_2^= / C_2$ -Verhältnis zur Folge. In Abbildung 4.34 wurde die Änderung der C_2 ,-Selektivität mit der Sauerstoffkonzentration bei 1083 K

aufgetragen. Dabei wurde der Methanpartialdruck konstant bei 0,7 bar gehalten. Um verschiedene Sauerstoffpartialdrücke zu erreichen wurde mit synthetischer, angereicherter Luft und reinem Sauerstoff gearbeitet. Die C_{2+} -Selektivität nimmt bei höherem Sauerstoffgehalt ab. Während die C_{2+} -Selektivität bei $CH_4/O_2 = 6$ bis 10 nur wenig abnimmt ist bei höheren Sauerstoffgehalt ($CH_4/O_2 < 6$) eine starke Abnahme ($> 10\%$) zu beobachten.

Untersuchungen in der katalytischen Wirbelschicht mit dem NaOH/CaO-Katalysator

Es sollte das Selektivitätsverhalten des NaOH/CaO-Katalysators, der in der katalytischen Wirbelschicht ein stabiles Langzeitverhalten gezeigt hatte, in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur bei einem konstanten Methan zu Sauerstoffverhältnis und nahezu vollständigem Sauerstoffumsatzgrad untersucht werden.

Die Temperatur wurde im Bereich zwischen 970 bis 1080 K bei einem CH_4/O_2 -Verhältnis gleich 10 variiert. Für die Versuche wurden 72 g des NaOH/CaO-Katalysator eingesetzt.

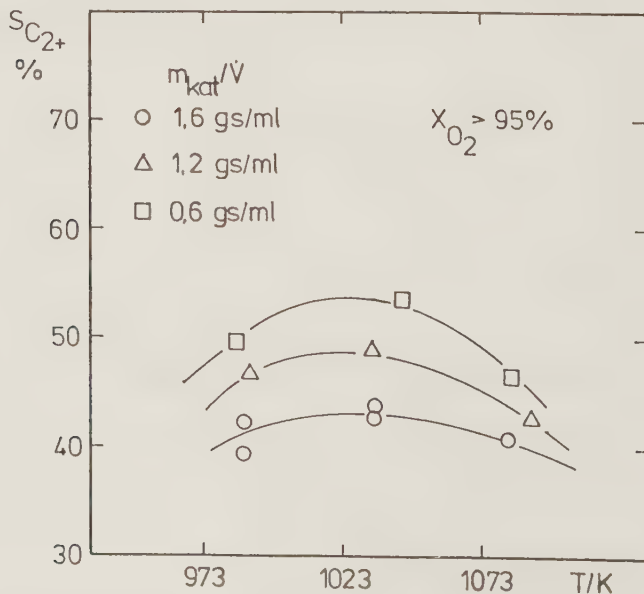


Abbildung 4.32 Temperaturabhängigkeit der C_{2+} -Selektivität für den CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht für verschiedene Verweilzeiten ($CH_4/O_2 = 10$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

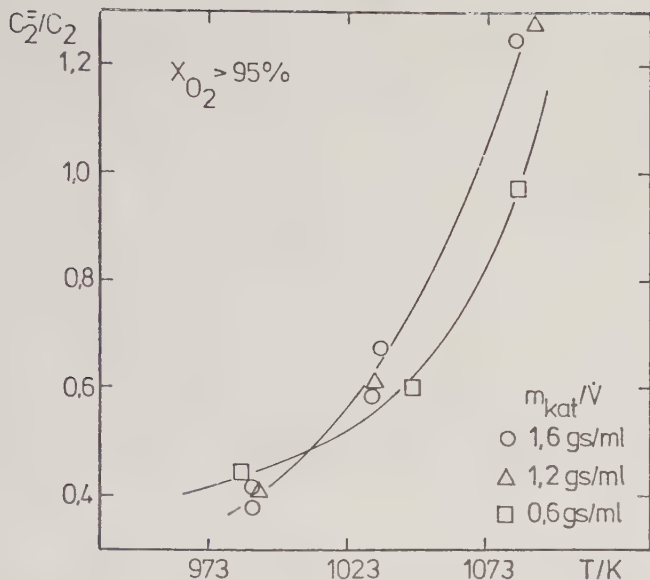


Abbildung 4.33. Temperaturabhängigkeit des Ethylen/Ethan-Verhältnisses für den CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht für verschiedene Verweilzeiten ($CH_4/O_2 = 10$, $P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)

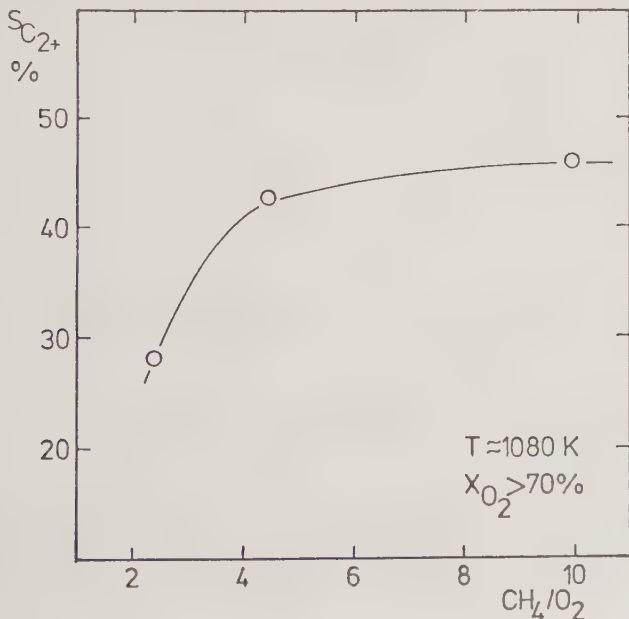


Abbildung 4.34. Abhängigkeit der C_2+ -Selektivität vom Methan/Sauerstoff-Eingangsverhältnis für den CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind im Anhang Tabelle B.4 tabelliert. In Abbildung 4.35 wurde die Abhängigkeit der C_2 ,-Selektivität von der Reaktionstemperatur für zwei modifizierte Verweilzeiten (1,2 und 1,7 g s/ml) und X_{O_2} ca. 93 bzw. 98%. Die Kurven durchlaufen ein Maximum mit dem höchsten Wert von 74% bei ca. 1040 K und der höchsten Verweilzeit, bei der auch der höhere Sauerstoffumsatzgrad erreicht wird. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Sauerstoffumsatzgrad einen starken Einfluß auf die C_2 ,-Selektivität mit diesem Katalysator hat. Aus diesem Grund wurden Versuche bei verschiedenen Sauerstoffumsatzgrade und Temperaturen durchgeführt. In Abbildung 4.36 wurde die C_2 ,-Selektivität in Abhängigkeit des Sauerstoffumsatzes für zwei Temperaturen (973

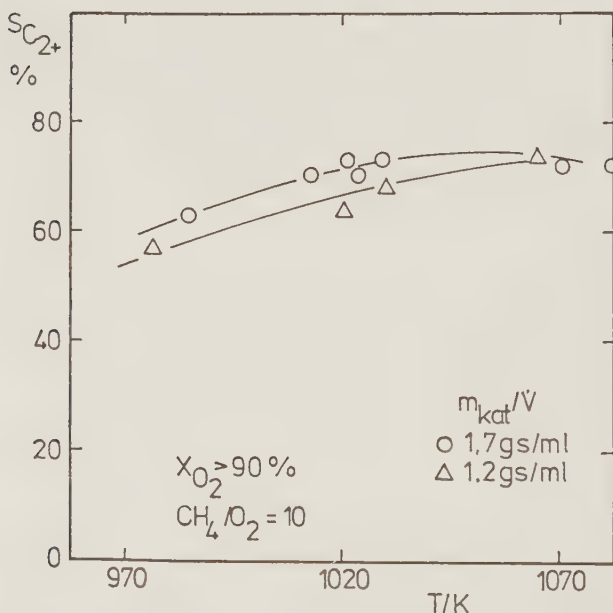


Abbildung 4.35. Temperaturabhängigkeit der C_2 ,-Selektivität für den NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht für verschiedene Verweilzeiten ($P = \text{ca. } 1 \text{ bar}$)
○ $X_{O_2} \cong 93\%$, ▽ $X_{O_2} \cong 98\%$

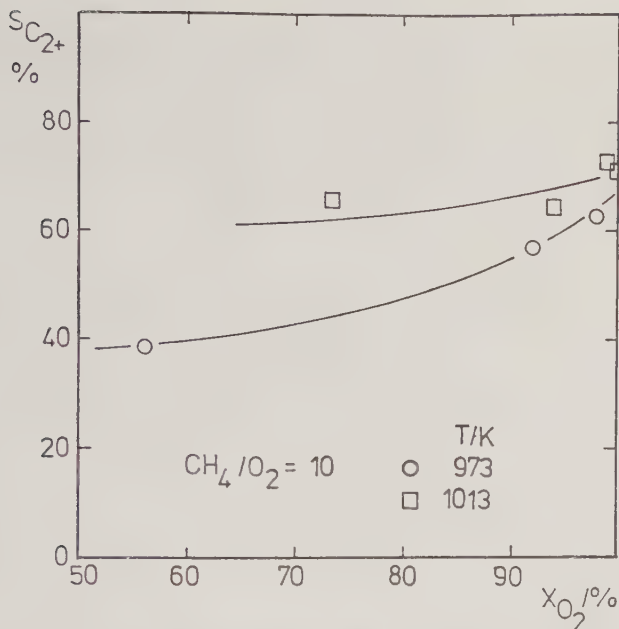


Abbildung 4.36. Abhängigkeit der C₂+-Selektivität vom Sauerstoffumsatz für den NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht (P= ca. 1 bar)

und 1013 K) aufgetragen. Es ist eine deutliche Zunahme der C₂+-Selektivität zu beobachten. Die Zunahme ist stärker bei tiefen als bei hohen Temperaturen, weil die C₂+-Produkte bei den strengeren Bedingungen zur Durchoxidation neigen. Dieser Befund wurde auch im katalytischen Festbettreaktor bestätigt /6/.

Diskussion des Verhaltens der CaO- und NaOH/CaO-Katalysatoren in der katalytischen Wirbelschicht

In den zwei vorangegangenen Abschnitten wurde das Verhalten des CaO- und des NaOH/CaO-Katalysators in der katalytischen Wirbelschicht vorgestellt. Es wurde der Temperaturbereich von 970 bis ca. 1100 K bei einem konstanten Methan zu Sauerstoffverhältnis von 10 untersucht. Aus den Ergebnissen geht

hervor, daß der NaOH(11 Mol%)/CaO-Katalysator die höchsten C_{2+} -Selektivitäten (74% mit $CH_4/O_2 = 10$ bei ca. 1040 K) aufweist, während der CaO-Katalysator eine maximale Selektivität von 53% unter denselben Reaktionsbedingungen hatte. Die Dotierung des CaO mit NaOH führt zu einem deutlichen Zuwachs in der Ausbeute der C_{2+} -Kohlenwasserstoffe.

Die C_{2+} -Selektivitäten beider Katalysatoren nehmen im Temperaturbereich von 970 bis ca. 1040 K zu, durchlaufen ein Maximum und nehmen bei höheren Temperaturen ab. Da auch der $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator einen ähnlichen Kurvenverlauf aufweist, läßt diese Temperaturabhängigkeit einen gemeinsamen Reaktionsmechanismus vermuten, indem der Katalysator für die Bildung der C_{2+} -Kohlenwasserstoffen verantwortlich ist. Dies könnte, übereinstimmend mit den in Kapitel 1.1 formulierten Reaktionsmechanismen für die Aktivierung von Methan, durch die Bildung von Methylradikalen an der Katalysatoroberfläche geschehen. Diese Methylradikale können in der Gasphase zu C_{2+} -Kohlenwasserstoffen koppeln. Die C_{2+} -Selektivität wird anfangs durch die Konzentration der Methylradikale, die mit Sauerstoff in der Gasphase auch durchoxidierten können, bestimmt. Durch die unterschiedliche Fähigkeit der Katalysatoren Methylradikale zu erzeugen ändert sich die C_{2+} -Selektivität. Weil aber das Selektivitätsverhalten mit der Temperatur (Abnahme der C_{2+} -Selektivität von ca. 5% nach dem Maximum; Abb. 4.32 und 4.35) für alle Katalysatoren ähnlich ist, wird vermutet, daß die Weiterreaktion der C_{2+} -Kohlenwasserstoffe in einer gemeinsamen Reaktionsphase für alle Systeme ablaufen muß: diese Phase kann nur die Gasphase sein. Dabei kann nicht festgelegt werden ob es sich dabei um das Gas in der Suspension der Wirbelschicht oder in den Blasen handelt.

Ein Vergleich der in der Wirbelschicht und dem Festbettreaktor erzielbaren C_{2+} -Selektivitäten (vergl. Kapitel 4.1) beim Einsatz von gleichgroßen NaOH/CaO-Katalysatorpartikeln zeigt

deutlich höhere Werte im ersten Reaktor. Im Festbettreaktor wurden bei Temperaturen von ca. 1073 K C_2 -Selektivitäten von 60% gemessen, während es beim Einsatz der Wirbelschicht bei derselben Temperatur ca. 72% waren. Dieser Unterschied kann durch die Anwesenheit von Gasblasen in der Wirbelschicht erklärt werden. Der Sauerstoffgehalt in den Gasblasen ist höher als der der Suspensionsphase, weil das frische Eduktgas in Form von Blasen im Reaktor aufsteigt. Sauerstoff muß von der Blase zur Reaktion in die Suspension diffundieren. Dadurch entstehen Konzentrationsgradienten zwischen beiden Phasen. Es konnte auch gezeigt werden, daß die C_2 -Selektivität beim Einsatz des NaOH/CaO-Katalysators im starken Maße vom Sauerstoffgehalt abhängt (vergl. Abb. 4.36, /6/ und /10/). Durch den geringeren Sauerstoffgehalt in der Suspensionsphase, wo sich die höheren Kohlenwasserstoffe bilden, nimmt die C_2 -Selektivität in der Wirbelschicht zu. Im Festbettreaktor gibt es keine Konzentrationsgradienten beim Einsatz von Katalysatorpartikeln mit Durchmessern von 0,25 bis 0,36 mm. Erst beim Einsatz von größeren Kornfraktionen wird auch im Festbettreaktor der Einfluß der Sauerstoffkonzentrationsgradienten im Feststoff durch bessere C_2 -Selektivitäten erkennbar. Lehmann /6/ zeigte, daß die C_2 -Selektivität im isothermen Festbettreaktor bei 1013 K und einem Methan zu Sauerstoffverhältnis von 9 von 51 auf 72% mit zunehmenden Katalysatorpartikeldurchmesser (ca. 0,2 mm Durchmesser und 4x4 mm Katalysatorpellets) zunahm.

4.3 Schlußfolgerungen

Es wurden Langzeituntersuchungen für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ - und den NaOH/CaO-Katalysator im nicht-isothermen Festbettreaktor und in der katalytischen Wirbelschicht durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß der NaOH/CaO-Katalysator eine konstante Aktivität und Selektivität mit der Betriebszeit (bis zu 240 Stunden) aufweist. Für den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator

wurde im nicht-isothermen Festbettreaktor eine starke Änderung der axialen Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung gefunden, was auf eine Abnahme der Katalysatoraktivität schließen lässt. Als Desaktivierungsursachen wurde der Verlust von PbO durch Verdampfung und die Abnahme der BET-Oberfläche der Katalysatorpellets gefunden. XRD-Untersuchungen des frischen und gebrauchten Katalysators zeigten PbAl_2O_4 als Komponente der kristallinen Phase für den ersten und $\text{PbAl}_{12}\text{O}_{19}$ für den letzten. Dieser Befund konnte auch mit den ermittelten PbO-Gehalten der Katalysatoren und dem Phasendiagramm des Systems $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3$ erklärt werden.

In der katalytischen Wirbelschicht zeigte der NaOH/CaO-Katalysator die höchsten C_2+ -Selektivitäten (bis zu ca. 75% bei $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 10$ und 1040 K); der CaO-Katalysator hatte eine maximale C_2+ -Selektivität von 53% und der $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator 60%. Derselbe NaOH/CaO-Katalysator weist C_2+ -Selektivitäten von 61% bei 1073 K und $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 10$ im Festbettreaktor auf. Die bessere Selektivität in der Wirbelschicht wurde durch die Limitierung des Stoffübergangs zwischen Blase und Suspension erklärt, was zu geringeren Sauerstoffkonzentrationen in der Suspension führt.

Beim Einsatz von Erdgas bei der oxidativen Methankopplung wurde gezeigt, daß Teile der im Erdgas enthaltenen C_2 -Kohlenwasserstoffe unter den Reaktionsbedingungen zu CO_2 durchoxidieren. Diese Ergebnisse sind für ein Verfahren zur technischen Herstellung von Ethylen aus Erdgas von Bedeutung, weil sie zeigen, daß die C_2 -Kohlenwasserstoffe vom Methan vor dem Kopplungsreaktor getrennt werden sollten, um ihre Oxidation zu vermeiden. Darüber hinaus zeigten auch die Versuche mit zwei in Serie geschalteten Reaktoren, daß die Luftzugabe zu einem Gemisch aus Methan, Ethan, Ethylen, Propan, Propylen und Kohlendioxid vor dem zweiten Reaktor (Wirbelschicht oder Festbett) zur teilweisen Oxidation der C_2 -Kohlenwasserstoffe führte. Diese Ergebnisse sollen in Kapitel 6 zur Entwicklung eines Grundfließbildes für ein Verfahren zur Erzeugung von Ethylen aus Erdgas herangezogen werden.

Literatur zu Kapitel 4

1. D.L. Trimm
"Design of Industrial Catalysts", Elsevier Scientific
Publishing Company, 1980
2. J.A.Roos, A.G. Bakker, H. Bosch, J.G. van Ommen,
J.R. Ross
Catal. Today, 1, 133 (1987)
3. J.A.S.P. Carreiro
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1986
4. W. Bytyn
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1987
5. "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie"
Verlag Chemie, Weinheim 1971, 47, Teil C4, S. 1291
6. L. Lehmann
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie,
Ruhr-Universität Bochum, 1988
7. K. Torkar, H. Krischner, H. Moser
Ber. Deut. Keram. Ges., 43, 259 (1966)
8. J. Witzler
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie,
Ruhr-Universität Bochum, 1987
9. H. Zanthoff
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (in Vorbereitung)
10. G. Follmer, L. Lehmann, M. Baerns
Catal. Today, "Effect of transport limitations on C_2 .
selectivity in the oxidative methane coupling reaction
using a NaOH/CaO catalyst", (zur Veröffentlichung ange-
nommen)

5. REAKTIONSTECHNISCHE SIMULATION

In diesem Kapitel wird die reaktionstechnische Simulation von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren für die oxidative Kopplung von Methan zu C_2 -Kohlenwasserstoffen behandelt. Es soll das Verhalten dieser Reaktoren im Labormaßstab mit geeigneten Reaktormodellen auf der Grundlage einer geeigneten Kinetik simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden; anschließend werden technische Reaktoren vorausberechnet, um optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln.

Einleitend wird eine Übersicht über die Modellierung von Festbett- und Wirbelschichtreaktoren gegeben. Nach dieser Einführung in die Thematik der Reaktorsimulation wird auf die Auswahl von geeigneten Reaktormodellen für die oxidative Kopplung von Methan eingegangen. Anschließend werden die ausgewählten Modelle beschrieben, um schließlich auf die Simulation der im Labor durchgeführten Versuche und den Vor-ausberechnung von Technikumsreaktoren einzugehen.

5.1 Reaktormodellierung - Literaturübersicht

In diesem Unterkapitel wird zuerst auf die Modellierung von Festbettreaktoren und auf die Auswahl eines für die reaktionstechnische Simulation des Laborfestbettreaktors (siehe Kapitel 2 und 4) geeigneten Modells eingegangen. Anschließend wird die Modellierung von Wirbelschichtreaktoren behandelt und zwei Reaktormodelle beschrieben, die für die Simulation der Laborversuche herangezogen (siehe Kapitel 4.2) werden. Am Ende dieses Unterkapitels wird das numerische Verfahren zur Lösung der für die mathematische Beschreibung der Reaktoren nötigen Differentialgleichungen behandelt.

5.1.1 Modellierung von Festbettreaktoren

Zur Simulation von katalytischen Festbettreaktoren werden in der Literatur Zellen- und Kontinuumsmodelle vorgeschlagen. Bei den Zellenmodellen wird der Reaktor in Untereinheiten (Mischzellen) aufgeteilt. Diese bestehen aus Feststoff und umgebenden Gas. Die einzelnen Zellen sind miteinander durch vorwärts und rückwärts gerichtete Ströme, sowie Queraustausch verbunden. Der mathematische Aufwand ist bei diesen Modellen erheblich, wenn Gradienten im Feststoff zu berücksichtigen sind. Diese Zellenmodelle wurden von Butt /1/ ausführlich behandelt.

Die am meisten benutzten Reaktormodelle sind Kontinuumsmodelle. Der Grund dafür ist sicherlich darin zu sehen, daß die Übergangskoeffizienten, die zur Beschreibung von Stoff- und Wärmeaustausch zwischen Feststoff und Gas und wiederum zwischen diesen und der Reaktorwand oder effektive Parameter, die bei der Anwendung von pseudo-homogenen Modellen benutzt werden, fast ausschließlich unter Zugrundelegung von Kontinuumsmodellen bestimmt wurden. Die Modellierung von Festbettreaktoren wurde u.a. von Froment /2/, Hofmann /3, 4/, Baerns et al. /5/, Deckwer /6/ und Büdicker /7/ behandelt. Nach einem Vorschlag von Froment /2/ lassen sich die Kontinuumsmodelle zur Simulation von stationär arbeitenden Festbettreaktoren in zwei Hauptgruppen einteilen: pseudo-homogene und heterogene Reaktormodelle. Eine Einteilung für diese Modelle ist in Tabelle 5.1 angegeben.

Im nächsten Abschnitt wird durch geeignete Kriterien abgeschätzt, ob einzelne Vorgänge wie z.B. Stoff- und Wärmetransport an und im Katalysatorpellet, axiale Wärmeleitung und Stoffdispersion, radiale Wärmeleitung und Wärmeübergang an der Reaktorwand für die reaktionstechnische Simulation zu berücksichtigen sind. Die Abschätzung solcher Einzelvorgänge ermöglicht es das einfachste Modell aus Tabelle 5.1 für die Problemstellung auszuwählen. Nach der Auswahl eines geeigne-

Tabelle 5.1

Einteilung der Kontinuumsmodelle für stationär arbeitende Festbettreaktoren nach Froment /2/

	pseudo-homogen $C_g = C_s; T_g = T_s$	heterogen $C_g \neq C_s; T_g \neq T_s$
Eindimensional	Ideales Strömungsrrohr Parameter: U	Ideales Strömungs- rohr, Gradienten an der Phasengrenze Parameter: U, k_g , h_f
$\partial C / \partial r = 0$ $\partial T / \partial r = 0$	+ Axialdispersion Parameter: U, D_{ax} λ_{ax}	+ interne Gradienten Parameter: U, k_g , h_f D^e , λ^e
Zweidimensional	+ Radialdispersion Parameter: h_w , λ_r^e D_r^e	+ Radialdispersion Parameter: k_g , D_r^e , λ_r^f , h_f , λ_r^s , D^e , λ^e , h_w^f , h_w^s
$\partial C / \partial r \neq 0$ $\partial T / \partial r \neq 0$		

ten Reaktormodells für den Laborfestbettreaktor wird auf die mathematische Beschreibung eingegangen.

Auswahl eines geeigneten Reaktormodells für die Simulation des Festbettreaktors

Zur reaktionstechnischen Simulation von katalytischen Festbettreaktoren muß die Komplexität des Reaktormodells festgelegt werden. Der Einfluß von Stoff- und Wärmetransport an der Katalysatoroberfläche und im Pellet, von axialer und radialer Wärmeleitung und Stoffdispersion in der Katalysatorschüttung auf den Reaktionsablauf wird anhand von Kriterien aus der Literatur abgeschätzt.

Die Abschätzung der Konzentrations- und Temperaturprofile an

der Pelletoberfläche erfolgt für die in Tabelle 5.2 angegebenen Bedingungen, die repräsentativ für die im Laborfestbettreaktor durchgeführten Versuche sind.

Der Colburn-Faktor für Stoffübergang zwischen Gasphase und Pelletoberfläche wird nach Petrovic und Thodos /9/ bestimmt

$$j_m = \frac{0,357}{\epsilon_s \text{ Re}_p^{0,359}} = 0,24$$

und daraus ergibt sich für den Stoffübergangskoeffizienten

$$k_g = 0,28 \text{ m s}^{-1}.$$

Der Colburn-Faktor für den Wärmeübergang an der Pelletoberfläche ist in Analogie zu dem für Stoffaustausch,

$$j_h = j_m / 0,7 = 0,342.$$

Der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gasphase und Katalysatoroberfläche ist dann

$$h_f = 286 \text{ J/(m}^2 \text{ s K)}.$$

Mit diesen Werten soll der Sauerstoffgradient (limitierende Komponente) an der Pelletoberfläche abgeschätzt werden. Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit für Sauerstoff ist

$$R_{O_2} = k_g a_m (C_{O_2} - C_{O_2,s})$$

wobei $a_m = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $R_{O_2} = 16,4 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Daraus berechnet sich ein Sauerstoffgradient an der Pelletoberfläche von 12%. Zur Abschätzung des Temperaturgradienten an der Pelletoberfläche wird für die Enthalpie der Reaktion ein

Wert von $\Delta H_R = -400$ kJ/mol eingesetzt. Dieser ist ein für die beiden parallelen Reaktionen von Methan zu CO_x und C_2+ (siehe Reaktionsschema im Kapitel 5.1.4) gemittelter Wert und wurde nach

$$\Delta H_R = \frac{r_1 \Delta H_1 + r_2 \Delta H_2}{R_{\text{O}_2}}$$

mit $R_{\text{O}_2} = 2 r_1 + 0,5 r_2$ berechnet. Dann ist der Temperaturgradient an der Pelletoberfläche

$$\Delta T = \frac{R_{\text{O}_2} (-\Delta H_R)}{h_f a_m} = 39 \text{ K}$$

Die Reaktion läuft folglich im transportlimitierten Bereich bezüglich des Wärme- und Stoffübergangs an der Pelletoberfläche ab.

Zur Abschätzung des Temperaturprofils im Pellet wird angenommen, daß kein Sauerstoff im Pelletzentrum vorhanden ist. Der Temperaturgradient zwischen Pelletoberfläche und Pelletzentrum wird nach

$$\Delta T_s = \frac{(-\Delta H_R) D^e C_{\text{O}_2,s}}{\lambda^e}$$

ermittelt. Mit den in Tabelle 5.2 angegebenen Werten erreicht der Temperaturgradient einen maximalen Wert von 9 K. Der Porennutzungsgrad η des Pellets für Sauerstoff wird über die Weisz-Zahl abgeschätzt.

$$\psi' = L_C^2 ((m+1)/2) (R_{\text{O}_2} / (D^e C_{\text{O}_2,s})).$$

Mit den Werten aus Tabelle 5.2 und der Annahme, daß die Re-

aktionsordnung für Sauerstoff $m = 1$ ist, ergibt sich ein Wert für die Weisz-Zahl von 3,2. Für Weisz-Zahlen größer 3 ist der Porennutzungsgrad η unabhängig von der Reaktionsordnung für Sauerstoff /5/. Mit $\psi' = 3,2$ ist der Porennutzungsgrad $\eta = 0,3$. Die Reaktion läuft im porendiffusionslimitierten Bereich ab. Der Temperaturgradient im Pellet ist ebenfalls nicht zu vernachlässigen. Für eine sinnvolle Modellierung der Vorgänge am Katalysatorpellet müssen diese Effekte daher berücksichtigt und ein heterogenes Reaktormodell verwendet werden.

Anschließend muß die Komplexität des heterogenen Modells festgelegt werden. Es soll abgeschätzt werden, ob das heterogene Reaktormodell ein- oder zweidimensional sein muß und ob axiale Effekte zu berücksichtigen sind. Dafür werden Kriterien aus der Literatur herangezogen. Nach Finlayson /10/ ist ein eindimensionales Reaktormodell ausreichend, wenn

$$Bi = \frac{h_w^e d_R}{2 \lambda_r^e} < 3$$

ist. Dabei ist

$$1/h_w^e = 1/h_w + d_R/7 \lambda_r^e$$

Mit den Werten aus Tabellen 5.2 und 5.3 ergibt sich ein Wert für $Bi = 1,06$; ein eindimensionales Reaktormodell ist ausreichend für die Modellierung des Reaktionssystems. Nach Hofmann /3/ ist die axiale Energiedissipation zu vernachlässigen, wenn

$$L/d_p > 30-100$$

ist. Für einen Reaktor mit 10 cm Länge ist $L/d_p = 29,4$; die axiale Wärmeleitung kann nicht vernachlässigt werden. Zur Abschätzung der axialen Stoffdispersion wird das Kriterium

Tabelle 5.2

Zur Abschätzung von Transporteinflüssen an und im Katalysatorpellet für die oxidative Kopplung von Methan herangezogene Parameter

$T =$	1023 K
$p_{CH_4} =$	0,70 bar
$p_{O_2} =$	0,07 bar
$R_{O_2} =$	16,4 $\mu\text{mol}/(\text{g s})$
$u =$	1,0 m/s
$a_m =$	$5,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{g}$
$Re_p =$	22
$Sc =$	0,77
$Pr =$	0,99
$\Delta H_R =$	-400 kJ/mol
$\epsilon/\tau =$	0,25
$\lambda^e =$	0,2 J/(m s K)
$D^e =$	$6,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
$\rho_p =$	3000 kg/m ³
$r_p =$	0,0017 m
$L_c =$	0,00057 m
$\rho_{Sch} =$	1500 kg/m ³

von Young und Finlayson /11/ verwendet. Zur Vernachlässigung der axialen Stoffdispersion muß

$$\frac{\rho_g \rho_s d_p R_{O_2}}{G C_{O_2} Pe_{m,ax}} \ll 1$$

Mit den Werten aus Tabellen 5.2 und 5.3 ist der linke Teil der Ungleichung 0,20; axiale Stoffdispersion ist in erster Näherung vernachlässigbar.

Der Festbettreaktor kann also mit einem heterogenen eindimensionalen Reaktormodell unter Berücksichtigung der axialen Wärmedispersion simuliert werden.

Tabelle 5.3

Parameterwerte zur Bestimmung der Komplexität des heterogenen Reaktormodells

	(Literaturquelle)
$Pe_{m,ax} = 0,5$	/2/
$Pe_{m,r} = 20$	/2/
$\lambda_r^e = 2,1 \text{ J/(m s K)}$	/2/
$h_w = 424 \text{ J/(m}^2\text{s K)}$	/2/
$h_w^e = 296 \text{ J/(m}^2\text{s K)}$	/2/

Zur reaktionstechnischen Simulation eines Festbettreaktors wird in dieser Arbeit das eindimensionale heterogene Reaktormodell nach Lemcoff et al. /12/ benutzt, daß zur Berücksichtigung axialer Wärmeleitung in der Gasphase erweitert wurde. Im nächsten Abschnitt wird die mathematische Beschreibung des Modells mitgeteilt.

Reaktormodell zur Simulation eines Festbettreaktors für die oxidative Kopplung von Methan

Zur Simulation von axialen Partialdruck- und Temperaturprofilen in der Gasphase, sowie für Profile in den Pellets der Katalysatorschüttung eines Festbettreaktors wird in diesem Abschnitt ein erweitertes eindimensionales heterogenes Modell beschrieben. Das Modell berücksichtigt den Wärmeübergang Fluid-Reaktorwand und Feststoff-Reaktorwand getrennt. Diese Trennung ist für dieses Reaktionssystem von Bedeutung, da die Übertemperaturen des Pellets gegenüber des Fluids

nicht unerheblich sind. Es kann damit das Verhalten von wandgekühlten Festbetteaktoren simuliert werden; durch Vernachlässigung des Wärmeübergangs an die Reaktorwand kann das Modell zur Simulation von adiabatischen Reaktoren verwendet werden.

Die Differentialgleichungen, die beide Phasen beschreiben, sind:

Feststoffphase:

Massenbilanz

$$D^e \nabla^2 C_{s,i} + R_i \rho_p = 0 \quad (5.1)$$

Energiebilanz

$$\lambda^e \nabla^2 T_s + \sum_j r_j (-\Delta H_j) = 0 \quad (5.2)$$

Gasphase:

Massenbilanz

$$\frac{\partial (u C_i)}{\partial z} = -k_g a (C_i - C_{s,i}) \quad (5.3)$$

Energiebilanz

$$u \rho_g c_p \frac{\partial T}{\partial z} = h_f a (T_s - T) - \frac{4 h_i^f}{d_R} (T - T_w) + \epsilon_s \lambda_{ax}^f \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5.4)$$

Beide Phasen sind über die Randbedingungen verknüpft.

Randbedingungen

Feststoffphase

$$r=0 \quad \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T_s}{\partial r} = 0 \quad (5.5)$$

$$r=r_p \quad k_g (C_i - C_{s,i}) = D^e \left. \frac{\partial C_{s,i}}{\partial r} \right|_{r=r_p}$$

$$h_f (T_s^s - T) = -\lambda^e \left. \frac{\partial T_s}{\partial r} \right|_{r=r_p} - \frac{4}{d_R} \frac{h_i^s}{a} (T_s^s - T_w) \quad (5.6)$$

Gasphase

$$z=0 \quad C_i = C_{i,0}$$

$$\rho_g C_p u_o T_o = \rho_g C_p u T - \epsilon_s \lambda_{ax}^f \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (5.7)$$

$$z=L \quad \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (5.8)$$

Die Symbole sind am Anfang der Arbeit erläutert. Das Differentialgleichungssystem wird mit der orthogonalen Kollokationsmethode /13, 14/ gelöst. Auf die Lösungsmethode wird später in Abschnitt 5.1.3 eingegangen.

In Gleichung (5.3) wird im linken Term die Änderung der Gasgeschwindigkeit mit der axialen Position im Reaktor berücksichtigt. Für Gleichung (5.4) kommt u_{ρ_g} aus dem Differential, da das Produkt konstant ist. Da sich die Molenzahl trotz der hier vorliegenden komplexen Reaktion nicht stark ändert ist die Gasgeschwindigkeit eine Funktion der Temperatur und kann dann an jeder Stelle im Reaktor auf diese Variable bezogen werden:

$$u(z) = u_o T(z)/T_o$$

wo u_o und T_o auf den Anfang der Schüttung bezogen sind. Dann kann der Differentialterm in Gleichung (5.3) umgeschrieben werden:

$$\frac{\partial (u C_i)}{\partial z} = \frac{u_o}{T_o} \frac{\partial (T C_i)}{\partial z}$$

Für dieses Modell müssen die Wärmeübergangskoeffizienten von der Gasphase h_i^f und von der Feststoffphase h_i^s zur Reaktorwand berechnet werden. Dazu werden die Wärmeübergangskoeffizienten für zweidimensionale heterogene Modelle verwendet und die Annahme zugrundegelegt, daß parabolische radiale Temperaturprofile vorliegen. Der Wärmeaustauschkoeffizient im eindimensionalen pseudo-homogenen Modell wird nach

$$1/h = 1/h_w + r_R/4 \lambda_{er} \quad (5.9)$$

berechnet. Dabei ist h_w der pseudo-homogene Wärmeaustauschkoeffizient an der Reaktorwand und λ_{er} die pseudo-homogene effektive radiale Wärmeleitfähigkeit. In Analogie zu Gleichung (5.9) können die Wärmeaustauschkoeffizienten für das eindimensionale heterogene Modell für beide Phasen über die Wärmeaustauschkoeffizienten Fluid-Wand h_w^f und Feststoff-Wand h_w^s und den effektiven Wärmeleitungskoeffizienten der Gasphase λ_{er}^f und der Feststoffphase λ_{er}^s nach

$$1/h_i^f = 1/h_w^f + r_R/4 \lambda_{er}^f \quad (5.10)$$

$$1/h_i^s = 1/h_w^s + r_R/4 \lambda_{er}^s \quad (5.11)$$

berechnet werden.

Die zur Berechnung der Übergangskoeffizienten eingesetzten Korrelationen und weitere für die Simulation benutzten Parameter sind in Tabelle 5.4 angegeben.

Tabelle 5.4

Korrelationen und Parameter für das eindimensionale heterogene Reaktormodell

D_r^e	$Pe_{m,r} = 9 (1 + 19,4 (d_p/d_R)^2)$	/15/
λ_{er}^f	$\lambda_{er}^f = \lambda_{er}^t + \lambda_{er}^c + \lambda_{er}^r$	/8/
	$\lambda_{er}^t = \epsilon_s \rho_g c_p D_r^e$	/8/
	$\lambda_{er}^c = \epsilon_s \lambda_g$	
	$\lambda_{er}^r = \frac{0,195 \epsilon_s \beta_p d_p}{1 + \frac{\epsilon_s}{2(1-\epsilon_s)} \frac{d_p}{p}} \left(\frac{T}{100}\right)^3$	/16/
λ_{er}^s	$\lambda_{er}^s = \frac{\lambda_g \beta_p (1-\epsilon_s)}{(1/\phi_p + h_{rs} d_p / \lambda_g)^{-1} + \tau_p \lambda_g / \lambda^e}$	/17/
	$h_{rs} = 0,1952 \frac{p}{2-p} \left(\frac{T}{100}\right)^3$	/17/
h_w^f	$0,6 Pr^{1/3} Re^{1/2} \quad Re < 40$	
	$h_w^f d_p / \lambda_g =$	/18/
	$0,2 Pr^{1/3} Re^{0,8} \quad Re > 40$	
h_w^s	$h_w^s = 2,12 \lambda_{er}^s / d_p$	/19/
h_f	$h_f / (G c_p) = j_h Pr^{-2/3}$	
	$\epsilon_s j_h = 0,0108 + \frac{0,929}{Re^{0,58} - 0,483} \quad Re > 10$	/20/
k_g	$Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad Re > 3$	/21/
D^e	$1/D^e = 1/D_K^e + 1/D_{i,M}^e$	/22/
	$D_{Ki}^e = 19400 \frac{\epsilon^2}{\tau s_p \rho_p} (T/M_i)^{1/2}$	
	$D_{i,M}^e = \epsilon / \tau D_{i,M}$	
λ_{ax}	$\lambda_{ax} = \lambda_o + 0,14 (\lambda_p / \lambda_g)^{0,6} Re Pr \lambda_g$	/16/

Die Parameter von Gleichungen 5.1-8 sind positionsabhängig, da sie stark von der Tempertur und in geringeren Maße von der Gaszusammensetzung abhängen. Alle physikalischen Werte des Gases, sowie die Gasgeschwindigkeit, Dichte und Diffusionskoeffizienten werden lokal berechnet. Es wäre nicht zulässig, mit konstanten Werten bei stark exothermen Reaktionen mit Übertemperaturen von mehr als 50 K zu arbeiten.

In Tabelle 5.5 sind die Gleichungen zur Berechnung der einzelnen Größen angegeben. Diese Gleichungen werden auch später für die Modellierung von Wirbelschichten eingesetzt.

Die Temperaturabhängigkeit der physikalischen Werte der einzelnen Komponenten des Gases sind in der Form von linearen Gleichungen im Rechnerprogramm /23/ eingebaut worden.

Einige der in Tabelle 5.4 auftretenden Parameter benötigen eine kurze Erklärung. Die Porosität der Schüttung ϵ_s kann direkt aus der Katalysatoreinwaage m_{Kat} , der Schüttungslänge L_{Sch} , der Pellettdichte ρ_p und dem Reaktorquerschnitt A_R nach

Tabelle 5.5

Berechnung der physikalischen Werte für Gasgemische

Gasdichte	$\rho_g = \frac{P}{RT} \sum_i y_i M_i$	
Wärmekapazität	$c_p = \sum_i y_i c_{p,i}(T)$	
Viskosität	$\mu_g = \sum_i \frac{y_i \mu_i(T)}{\sum_j y_j \phi_{ij}}$	
	$\phi_{ij} = \frac{1}{2,83} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-0,5} \left[1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \right]^{0,5} \left[\frac{M_j}{M_i} \right]^{0,25} \right]^2$	
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_g = \sum_i \frac{y_i \lambda_i(T)}{\sum_j y_j \phi_{ij}}$	$\phi_{ij} \text{ wie bei } \mu_g$
Diffusionskoeffizient	$D_{i,M} = \frac{1 - y_i}{\sum_j (y_j / D_{ij})}$	für $i \neq j$

$$\epsilon_s = 1 - \frac{m_{\text{Kat}}}{\rho_p L_{\text{Sch}} A_R}$$

berechnet werden. Der Koeffizient β_p hängt von der Pellet-dichte und der Schüttungsdichte ab. Nach Yagi und Kunii /16/ liegt dieser Parameter zwischen 0,8-1. In dieser Arbeit wurde ein Wert von $\beta_p = 0,9$ eingesetzt. Die Emissionszahl p liegt in der Größenordnung von 0,7-1. Für die benutzten Katalysatoren wird ein Wert von $p = 0,8$ eingesetzt. Der Parameter ϕ_p hängt von der Schüttungsdichte und vom Verhältnis der Wärmeleitfähigkeit des Gases und Feststoffs ab. Nach Kunii und Smith /17/ ergibt sich für ϕ_p ein Wert von 0,45. Der Koeffizient γ_p wird in der Literatur /2, 17/ mit 2/3 angegeben.

Zur numerischen Lösung der Differentialgleichungen werden diese umgeschrieben, um mit dimensionslosen Variablen arbeiten zu können. Dies wird durch den Bezug der Variablen auf folgende Größen durchgeführt:

$$C_i^* = C_i / C_{O_2} \quad (5.12)$$

$$p_i^* = p_i / p_{O_2} \quad (5.13)$$

$$T^* = T / T_O \quad (5.14)$$

$$z^* = z / L \quad (5.15)$$

$$r^* = r / r_p \quad (5.16)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten werden durch eine Himmelblau-Transformation auf die Eingangstemperatur bezogen:

$$k = k_O \exp(-E_a / (RT)) \exp(-E_a / (RT_O)) \exp(E_a / (RT_O)) \quad (5.17)$$

$$k = k_O(T_O) \exp(-E_a / R (1/T - 1/T_O)) \quad (5.18)$$

$$k = k_O(T_O) \exp(E_a / (RT_O) (1 - 1/T^*)) \quad (5.19)$$

Das Rechnerprogramm /23/ zur Simulation eines Festbettreaktors mit dem eindimensionalen heterogenen Modell wurde in FORTRAN geschrieben und läuft auf einem Cyber 855 Großrechner.

5.1.2 Modellierung von Wirbelschichtreaktoren

Die mathematische Beschreibung der Feststoffbewegung, Blasenwachstum und -zerfall in einem katalytischen Wirbelschichtreaktor ist sehr komplex; zur Simulation von Konzentrationsprofilen in der Katalysatorschüttung müssen daher in den Reaktormodellen Vereinfachungen gemacht werden. Alle neueren Modelle zur Simulation von katalytischen Wirbelschichten basieren auf einigen gemeinsamen Grundlagen, auf die im nächsten Abschnitt eingegangen werden soll. Übersichtsartikel zur mathematischen Modellierung von Wirbelschichten wurden von Werther /24/, /25/, /26/, sowie von Werther und Sitzmann /27/ veröffentlicht.

Strömungsverhältnisse in feinkörnigen Wirbelschichten

Eine wesentliche Eigenschaft von feinkörnigen Gas/Feststoff-Wirbelschichten ist die Neigung zur Segregation unter Bildung von zwei Phasen. Während Fluid/Feststoff-Wirbelschichten zu einer homogenen Verteilung beider Phasen neigen, wo die einzelnen Feststoffteilchen vom Fluid angeströmt werden (es wird von einer "particulate fluidization" gesprochen), führen Gas/Feststoff-Systeme zur Ausbildung von Partikelaggregaten in der Schüttung; dies führt zu der Bildung von Zonen mit höherer und niedriger Dichte innerhalb der aufgewirbelten Schüttung. Die Bildung dieser Partikelaggregate ("aggregative fluidization") war der Anlaß, um die katalytische Schüttung in zwei Phasen aufzuteilen: eine nahezu katalysatorfreie Blasenphase, wo der Hauptteil des Gases durchfließt, und eine Suspensionsphase, die mit u_{mf} , der Fluidisierungsgeschwindigkeit, durchströmt wird.

Reh /28/ hat in einem Diagramm (siehe Abbildung 5.1) verschiedene Zustände für gasdurchströmte Schüttungen mit einer einheitlichen Darstellung für das Widerstandsverhalten von Festbett, Wirbelschicht und pneumatischer Förderung aufgetragen. Damit kann zwischen niedrig expandierten oder zirkulierenden Wirbelschichten unterschieden, oder zumindest der Betriebsbereich von diesen Systemen abgeschätzt werden. Aufgetragen ist ein auf das Einzelpartikel bezogener reziproker Widerstandskoeffizient gegen die mit dem Partikeldurchmesser gebildete Reynoldszahl. Parameter in diesem Diagramm ist die mittlere Porosität ϵ . Weiterhin ist das Diagramm mit Linien konstanter Archimedeszahlen und konstantem M-Parameter durchzogen.

$$Ar = \frac{g \, d_p}{\nu^2} \frac{(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f}$$

$$M = \frac{u^3}{g \, \nu} \frac{\rho_f}{(\rho_s - \rho_f)}.$$

Die Archimedes-Zahl hat als wesentliche Einflußgröße den Partikeldurchmesser d_p und der Parameter M die Gasgeschwindigkeit u . In den Diagramm gehört der mit 1 gekennzeichnete Bereich zu den zirkulierenden Wirbelschichten, Bereich 2 zu den niedrig expandierten Wirbelschichten, Bereich 3 zu der Wirbelschichttröstung, Bereich 4 zu den Wanderbetten und Bereich 5 zu den Schachttöfen.

Die Blasen in der Schüttung bestimmen zum größten Teil die fluiddynamischen Eigenschaften der Wirbelschicht. Voraussetzung für eine zufriedenstellende reaktionstechnische Simulation einer katalytischen Wirbelschicht ist die möglichst genaue Beschreibung des Blasenwachstums. Die Blasen wachsen in der Schüttung durch Koaleszenz und nach Erreichen eines maximalen Durchmessers zerfallen sie, so daß sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Wachstum und Zerfall ein-

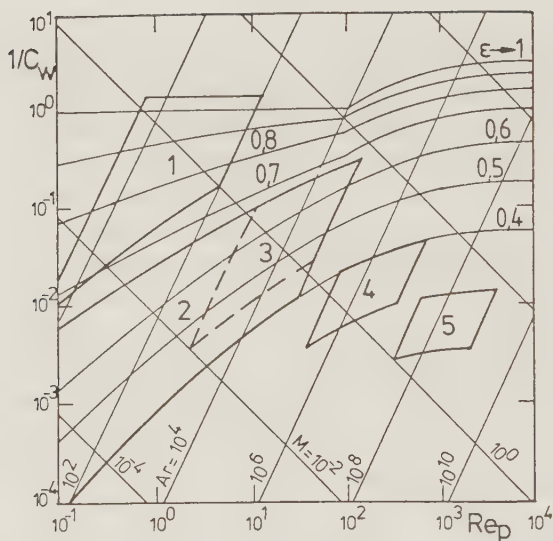


Abbildung 5.1. Wirbelschicht-Zustandsdiagramm nach Reh /28/

stellt. Da der Blasendurchmesser in starken Maße den Stoffübergang zwischen Blasen und Suspensionsphase beeinflusst (siehe Gleichung 5.22), ist die Erfassung von Wachstum und Zerfall von erheblicher Bedeutung für die genaue Berechnung der lokalen Stoffaustauschkoeffizienten. Dieser Aspekt wird im nächsten Abschnitt behandelt.

Es gibt in der Literatur verschiedene Korrelationen zur Bestimmung des volumengleichen Durchmessers einer Blase in einer feinkörnigen Wirbelschicht in Abhängigkeit von der Höhe über den Verteilerboden /29, 30, 31, 32/. Die meisten Korrelationen wurden für Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, bestimmt. Es ist aber bekannt, daß die Temperatur einen entscheidenden Einfluß auf den Blasendurchmesser hat. So wird bei sonst gleichbleibenden Bedingungen der Blasendurchmesser mit steigender Temperatur kleiner. Gerade für Hochtemperaturwirbelschichtreaktoren ist dieser Befund von besonderer Wichtigkeit, da, wie noch gezeigt werden soll, der Stoffaustauschkoeffizient unter diesen Bedingungen

stark vom Blasendurchmesser abhängt. Die richtige Temperaturabhängigkeit vom Blasendurchmesser wird durch die Korrelation von Hilligardt /32/ berechnet, wie Sitzmann /33/ zeigen konnte. Diese Blasenwachstumskorrelation lautet

$$d_b = 0,43 \left[\frac{v_b^2}{g(h + 0,03)} \right]^{1/7} e^{-f^* h/3} u_b (h+0,03)$$

mit $f^* = 0,0013 g/u_{mf}$ (5.20)

Dabei wird d_b in m berechnet. Die Symbole sind am Anfang der Arbeit angegeben. Der Term zwischen den Klammern beschreibt den Blasenwachstum und der Exponentialterm berücksichtigt den Blasenzerfall. In dieser Korrelation hängt auch u_b , die Blasenauftiegs geschwindigkeit, vom Blasendurchmesser über

$$u_b = 0,8 (u - u_{mf}) + 0,71 \theta (g d_b)^{0,5} \quad (5.21)$$

mit $\theta = 3,2 d_R^{0,33}$

ab. So wird die Lösung dieser beiden Gleichungen iterativ gefunden. Der Parameter θ berücksichtigt die Abhängigkeit der Blasenauftiegs geschwindigkeit vom Reaktordurchmesser. Diese Abhängigkeit ist gerade für die Maßstabsvergrößerung von Wirbelschichtreaktoren von besonderer Wichtigkeit.

Stoffaustausch in katalytischen Wirbelschichten

Für die Simulation von Konzentrationsprofilen in Wirbelschichtreaktoren ist, neben der genauen Berechnung des Blasendurchmessers und allen damit verbundenen Größen (siehe Tabelle 5.6), auch die Bestimmung des Stoffaustauschkoeffizienten von erheblicher Bedeutung. Bei schnell aufsteigenden Blasen, wie es bei feinkörnigen Katalysatoren auch der Fall ist, bildet sich um den Blasen eine sogenannte Wolke, die

aus Gas und Katalysator besteht /34/. Die aufsteigenden Blasen ziehen hinter sich eine Katalysatorschleppe mit. Schleppe und Wolke wurden von Kunii-Levenspiel /34/ zusammengefasst. Die Wirbelschicht wurde mit diesem Hintergrund in drei Phasen aufgeteilt, wie es Abbildung 5.2 zur Veranschaulichung zeigt. Die Autoren betrachteten für eine einzelne aufsteigende Blase den Stoffaustausch k_{bc} zwischen Blase und Wolke-Schleppe und k_{cs} zwischen Wolke-Schleppe und Suspension. Für die Berechnung dieser Größen bestimmten sie folgende Gleichungen

$$k_{bc} = 4,5 (u_{mf}/d_b) + 5,85 D_g^{0,5} g^{0,25}/d_b^{1,25} \quad (5.22a)$$

$$k_{cs} = 6,78 \left[\frac{\epsilon_{mf} D_g u_b}{d_b^3} \right]^{0,5} \quad (5.22b)$$

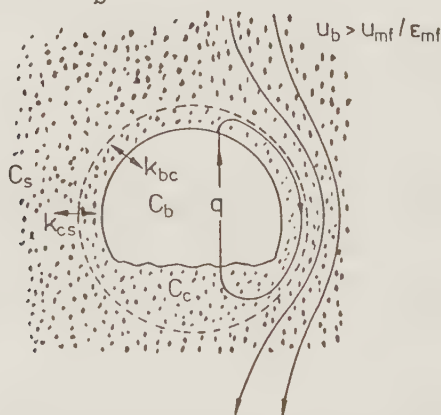


Abbildung 5.2. Modellvorstellung einer aufsteigenden Gasblase in einer feinkörnigen Wirbelschicht nach Kunii-Levenspiel /34/

Die Einheiten der Koeffizienten sind Volumen ausgetauschtes Gas pro Blasenvolumen und Sekunde. Der Stoffaustauschkoeffizient zwischen Blase und Suspension kann aus den einzelnen Koeffizienten berechnet werden.

$$1/k_{bs} \cong 1/k_{bc} + 1/k_{cs} \quad (5.23)$$

Problematisch bei der Berechnung der Stoffübergangskoeffizienten nach Kunii-Levenspiel ist, daß nur eine isolierte aufsteigende Einzelblase berücksichtigt wurde. In Wirklichkeit wird der Stoffaustausch durch Wechselwirkungen und Koaleszenz der aufsteigenden Blasen erhöht, so daß mit diesen Korrelationen meist zu geringe Werte geschätzt werden.

Sit und Grace /35/ haben Messungen mit Tracergas gefüllten Blasen durchgeführt und gefunden, daß der Gasaustausch mit der Umgebung während des Koaleszenzvorganges wesentlich höher war als bei einer isoliert aufsteigenden Blase. Aus ihren Befund haben sie eine Korrelation zur Berechnung des Stoffaustauschkoeffizienten zwischen Blasen und Suspension abgeleitet:

$$k_g = u_{mf}^{1/3} + \left[\frac{4 D_g \epsilon_{mf} u_b}{\pi d_b} \right]^{0,5} \quad (5.24)$$

Die Messungen wurden aber in einer zweidimensionalen Wirbelschicht durchgeführt und die Ergebnisse dann auf die Verhältnisse in einer dreidimensionalen Wirbelschicht umgerechnet, so daß auch hier eine gewisse Unsicherheit nicht ausgeschlossen werden kann.

Ausser diesen beiden Korrelationen wurden auch Beziehungen von anderen Autoren aufgestellt /36, 37/. Davidson /36/ gibt für den Stoffaustauschkoeffizient folgende Beziehung an

$$k_g = 1,19 u_{mf} + 0,91 \frac{g^{0,25} D_g^{0,5} \epsilon_{mf}}{d_b^{0,25} (1 + \epsilon_{mf})} \quad (5.25)$$

Eine weitere Korrelation wurde von Beek /37/ angegeben:

$$k_g = 3/4 u_{mf} + \left[\frac{g D_g^2}{d_b} \right]^{0,25} \quad (5.26)$$

Ein Vergleich der für die Berechnung von Stoffaustauschkoeffizienten angegebenen Beziehungen ist als Funktion des Blasendurchmessers in Abbildung 5.3 angegeben. Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, daß die Voraussagen vom Kunii-Levenspiel Modell, durch die Betrachtung einer einzelnen Blase in der Schüttung, weit unter den Werten der anderen Korrelationen liegen.

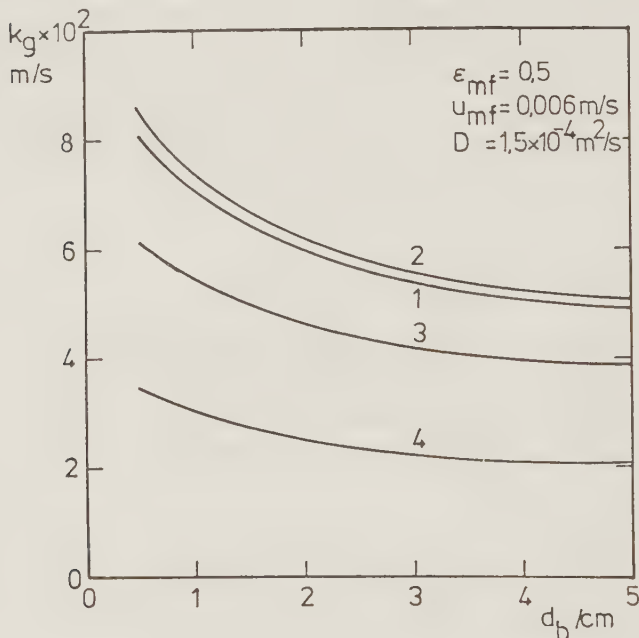


Abbildung 5.3. Stoffaustauschkoeffizient k_g berechnet nach verschiedenen Korrelationen in Abhängigkeit des Blasendurchmessers (1 nach Davidson /36/ Gl. 5.25, 2 nach Beek /37/ Gl. 5.26, 3 nach Sit-Grace /35/ Gl. 5.24, 4 nach Kunii-Levenspiel /34/ Gl. 5.22 und 5.23)

Die Korrelation von Davidson /36/ wurde von van den Aarsen /38/ für die Simulation von katalytischen Wirbelschichten mit verschiedenen Partikelgrößen (d_p) und Fluidisierungsgeschwindigkeiten (u_{mf}) getestet und als adequat gefunden, während bei Werther /39/ die Korrelation nach Sit-Grace bevorzugt benutzt wird.

Modellauswahl für die Simulation von katalytischen Wirbelschichten

Von der Vielfalt der Modelle, die in der Literatur beschrieben werden, sollen für die Simulation von gemessenen Konzentrationsprofile in der Laborwirbelschicht und zur Vorausberechnung von technischen Reaktoren zwei Modelle ausgewählt werden. So sollten insbesondere auf solche Reaktormodelle geachtet werden, die im Hinblick auf die Maßstabsvergrößerung entwickelt wurden. Bekanntlich wird in technischen Wirbelschichtreaktoren unter gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Anfangskonzentration, modifizierte Verweilzeit) wie in Laborreaktoren ein geringerer Umsatz erreicht. Bauer /40/ hat diesen Sachverhalt anhand des katalytischen Ozonzerfalls untersucht. Ursache dieses Effekts sind Änderungen der Strömungsmechanik mit zunehmenden Reaktordurchmesser. Bei größeren Reaktoren bilden sich Blasketten, in denen die Blasen eng nacheinander mit hoher Geschwindigkeit in der Schüttung aufsteigen, was dann zu dieser Umsatzabnahme in technischen Reaktoren führt. Dieser bisher nicht erfaßbare Effekt wurde von Werther /41/ untersucht und in der Blasen-aufstiegsgeschwindigkeit berücksichtigt (siehe Gleichung 5.21). In dieser Beziehung wird dem Einfluß des Reaktordurchmessers über θ Rechnung getragen. Mit einem erweiterten Zweiphasenmodell nach einem Vorschlag von Werther /42/ und Korrelationen zur Berechnung der Strömungseigenschaften einer Wirbelschicht /41, 43/ hat Bauer /40/ den katalytischen Ozonzerfall in Wirbelschichten mit Durchmessern von 0,20 bis 1 m erfolgreich simulieren können.

Dieses erweiterte Zweiphasenmodell wurde auch für andere Reaktionssysteme erfolgreich getestet. So zum Beispiel für die Ethylen-Hydrierung /42/ und für die Maleinsäureanhydridsynthese /44/. Das Reaktormodell basiert auf den Zweiphasenmodell nach May /45/ und van Deemter /46/. Während May und van Deemter die Durchströmung der Suspension und die axiale Vermischung in dieser Phase berücksichtigen, hat Werther /26,

42/, ausgehend von der Tatsache, daß der Hauptteil des Gases in Form von Blasen die Wirbelschicht durchströmt, diesen Effekt vernachlässigt. Für schnelle Reaktionen hat Werther, in Anlehnung an die Modellierung von Gas/Flüssig-Systeme, einen Film zwischen Blasen und Suspension eingeführt, in dem Reaktion und Diffusion stattfindet. Weiterhin wurde der Stoffaustausch lokal berechnet, während im Zweiphasenmodell ein über die gesamte Wirbelschicht gemittelter Wert eingesetzt wurde.

Aus den oben aufgeführten Gründen wurde das erweiterte Zweiphasenmodell nach Werther /26, 42/, speziell auch wegen der Möglichkeit der Maßstabsvergrößerung, ausgewählt. Neben diesem Modell, das im nächsten Abschnitt detailliert beschrieben wird, wurde auch ein Dreiphasenmodell zu Vergleichszwecken herangezogen. Dreiphasenmodelle basieren auf den Blasenmodell von Kunii-Levenspiel, die schon früh das Phänomen der Gasrückvermischung in der Suspensionsphase bei höheren Gasgeschwindigkeiten erkannten /34, 47/. Zweiphasenmodelle berücksichtigen diese Rückvermischung in der Suspension nicht. In den Dreiphasenmodellen werden im einzelnen die Blasen, Wolke und Suspension getrennt berücksichtigt. Dabei findet die katalytische Reaktion in der Wolke und in der Suspension statt. Die Blasen werden als katalysatorfrei behandelt. Das Originalmodell nach Kunii-Levenspiel /47/ vernachlässigt die Durchströmung von der Suspension und betrachtet die Lösung für einfache Reaktionen. Für komplexere Reaktionen ist es aber nötig, eine vollständige Bilanzierung der drei Phasen durchzuführen. Ausgehend von der Beobachtung, daß bei den Konzentrationsprofilen in katalytischen Wirbelschichten unter Bedingungen mit Gasrückvermischung ein Konzentrationsminimum in der Schüttung durchlaufen wird, haben Fryer und Potter /48/ ein Wirbelschichtmodell vorgeschlagen, das diesen Befund erklären kann. Sie nannten dieses Modell "counter-current backmixing model". Eine ausführliche Diskussion über Gasrückvermischung, sowie Anwendung dieses Mo-

dells wurde von Potter /49/ veröffentlicht. Dieses Modell wurde von Holtmann /50/ für die reaktionstechnische Simulation der katalytischen Oxidation von Propan/Luft-Gemischen benutzt. Das Dreiphasenmodell nach Potter soll in dieser Arbeit dem erweiterten Zweiphasenmodell gegenübergestellt werden. Ein Vergleich zwischen dem May-van Deemter-Modell und dem Potterschen Modell wurde von Mao et al. /51/ durchgeführt. Bei Wirbelschichten mit geringen Durchmesser und hohen Schüttungen kann es zur Bildung von sogenannten "slugs" kommen, wo die Blasen ca. 75 % des Reaktorquerschnitts besetzen. Es wird dann von stoßenden Wirbelschichten gesprochen. Das Pottersche Modell wurde auch zur Simulation von solchen Reaktoren erweitert /52/.

In den nächsten beiden Abschnitten werden beide Modelle für die reaktionstechnische Simulation von katalytischen Wirbelschichten mathematisch beschrieben. Zuerst wird das Modell nach Werther /42/ und dann das nach Potter /49/ behandelt.

Modell nach Werther /42/

Das Zweiphasenmodell für isotherme katalytische Wirbelschichten berücksichtigt eine katalysatorfreie Blasenphase und eine Suspensionsphase, in der die Reaktion abläuft. Zwischen beiden Phasen wird Stoff ausgetauscht. Edukte gehen von der Blase in die Suspension über, wo sie abreagieren, und die Produkte gehen von der Suspension in die Blase über. Für schnelle Reaktionen wird eine Beschleunigung der Reaktion beobachtet, wie es z.B. bei schnellen Reaktionen in Blasensäulenreaktoren mit Absorption und Reaktion in der Flüssigphase der Fall ist. Das erweiterte Zweiphasenmodell von Werther /42/ berücksichtigt einen Film zwischen Blase und Suspension, wo Reaktion und Diffusion stattfinden. Die Konzentrationsprofile im Film werden an jeder Stelle im Reaktor für alle in der Reaktion teilnehmenden Komponenten mit

geeigneten Randbedingungen bestimmt. Über die Gradienten an der Grenzfläche wird die Änderung der Konzentrationen in der Blasenphase berechnet. Die Durchströmung der Suspensionsphase sowie eine mögliche axiale Vermischung in beiden Phasen wird vernachlässigt.

Vorgang

Modellgrundlage

Reaktormodell

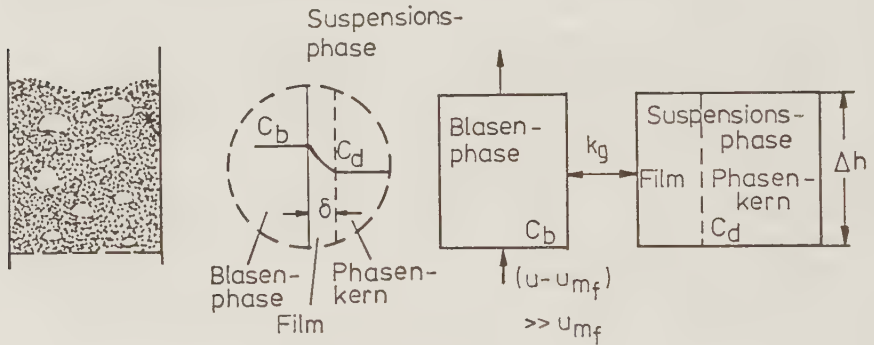


Abbildung 5.4. Erweitertes Zweiphasenmodell für katalytische Wirbelschichten nach Werther /42/

Die Differentialgleichungen, die die Vorgänge in der Blasenphase, im Film und in den Suspensionsphasenkern (siehe dazu Abbildung 5.4) für alle Komponenten beschreiben sind (Symbole vergl. Anfang der Arbeit):

$$-(u - u_{mf}) \left(\frac{\partial C_{b,i}}{\partial h} \right) dh + D_{i,M} a \left(\frac{\partial C_{d,i}}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = 0 \quad (5.27)$$

$$D_{i,M} \frac{\partial^2 C_{d,i}}{\partial y^2} + R_i(C_{d,i}) \rho = 0 \quad (5.28)$$

$$-D_{i,M} a \left(\frac{\partial C_{d,i}}{\partial y} \right) \Big|_{y=\delta} + R_i(C_{s,i}) \rho (1 - \epsilon_p - a \delta) dh = 0 \quad (5.29)$$

Randbedingungen:

$$h=0 \quad C_{b,i} = C_{o,i} \quad (5.30)$$

$$y=0 \quad C_{d,i} = C_{b,i} \quad (5.31)$$

$$y=\delta \quad C_{d,i} = C_{s,i} \quad (5.32)$$

Die Gleichungen werden mit der Eingangskonzentration von der Schlüsselkomponente Methan und der Filmdicke δ normiert. Die Filmdicke δ ist der Quozient zwischen dem Diffusionskoeffizienten ($D_{i,M}$) und dem Stoffaustauschkoeffizient (k_g).

Sämtliche Parameter in den Gleichungen (5.27)-(5.29) sind höhenabhängig und werden somit stark vom Blasendurchmesser d_b bestimmt. Die zur Berechnung der Parameter nötigen Korrelationen wurden von der Arbeitsgruppe von Werther bestimmt und sind in Tabelle 5.6 angegeben.

Der Blasendurchmesser d_b und die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit sind voneinander abhängige Variablen und müssen iterativ für jeden Höhenabschnitt in der Wirbelschicht gelöst werden. Dies wird folgendermaßen gemacht:

Tabelle 5.6

Korrelationen zur Bestimmung von Größen zur Simulation eines Wirbelschichtreaktors

$$d_b = 0,43 \left[\frac{\dot{V}_b^2}{g (h + 0,03)} \right]^{1/7} e^{-f^* h/3} u_b (h+0,03) \quad (5.33)$$

$$\text{mit } f^* = 0,0013 \text{ g/u}_{mf} \quad /32/$$

$$\dot{V}_b = 0,8 (u - u_{mf}) \quad /42/ \quad (5.34)$$

$$u_b = 0,8 (u - u_{mf}) + 0,71 \theta (g d_b)^{0,5} \quad \theta = 3,2 d_t^{0,33} \quad (5.35)$$

$$a = 6 \xi \dot{V}_b / (u_b d_b) \quad \xi = 1,3 \quad /33/ \quad (5.36)$$

$$\epsilon_b = \dot{V}_b / u_b \quad /33/ \quad (5.37)$$

$$D_{O_2,M} = (1 - Y_{O_2}) / (\sum Y_i / D_{O_2,i}) \quad /22/ \quad (5.38)$$

$$k_g = u_{mf}/3 + \left[\frac{4 D_g \epsilon_{mf} u_b}{\pi d_b} \right]^{0,5} \quad /35/ \quad (5.39)$$

- a) Mit $d_b = 0,01$ m wird in Gleichung (5.35) u_b berechnet.
- b) Mit diesem u_b wird ein neuer Blasendurchmesser aus Gleichung (5.33) berechnet.
- c) Die Prozedur wird wiederholt bis sich die neuen von den alten Werten um weniger als 1 % unterscheiden.

Der Diffusionskoeffizient von O_2 im Gasgemisch wird für jeden Höhenabschnitt neu berechnet (siehe Tabelle 5.5). Die Differentialgleichungen (5.28) und (5.29) werden mit den Randbedingungen (5.31) und (5.32) gelöst. Zur Lösung wird die orthogonale Kollokationsmethode /13, 14/ benutzt. Auf diese Methode wird noch später in diesem Kapitel näher eingegangen werden. Nach Lösung von Gleichungen (5.28) und (5.29) für eine bestimmte Höhe in der Wirbelschicht muß Gleichung (5.27) für das Intervall dh integriert werden, um Startwerte für die Gasphase im nächsten Höhenabschnitt zu bekommen. Dann werden erneut Gleichungen (5.28) und (5.29) gelöst. Für die Integration von Gleichung (5.27) wird die Runge-Kutta-Methode benutzt. Die Berechnung wird beendet, wenn die vorgegebene Katalysatormasse mit der berechneten übereinstimmt. Die Katalysatormasse in der Wirbelschicht wird über folgende Gleichung integriert:

$$m_{\text{Kat}} = \int_0^h \rho_p (1-\epsilon_{mf}) (1-\epsilon_b(h)) A_R dh.$$

Wenn der vorgegebene Wert erreicht wird, ist $h=H$, die Höhe der fluidisierten Wirbelschicht.

Dieses Modell wurde in FORTRAN programmiert und das Programm läuft auf einen Cyber 855 Großrechner. Eine detaillierte Beschreibung des Programms ist in /55/ zu finden.

Modell nach Potter /49/

Das Wirbelschichtmodell nach Potter ist eine Erweiterung des Kunii-Levenspiel-Blasenmodells /34/. Kunii und Levenspiel

haben die Wirbelschicht als ein Dreiphasen-System betrachtet. Der Hauptanteil des Gases fließt durch eine katalysatorfreie Blasenphase. Die aufsteigenden Blasen sind von einer Katalysatorwolke umhüllt und ziehen eine sogenannte Katalysatorschleppe hinter sich her (siehe Abbildung 5.2). Die zweite Phase im Modell besteht aus Wolke und Schleppe. In dieser Phase findet Reaktion statt und es wird Stoff mit den Blasen und mit der dritten Phase ausgetauscht. Diese dritte Phase ist die Suspension, in der auch ein Teil der Reaktion abläuft. Wenn das Verhältnis von Gasgeschwindigkeit zu Lockerungspunktgeschwindigkeit (u/u_{mf}) größer als ca. 3 ist, wird die Richtung der Gasgeschwindigkeit in der Suspension invertiert. Wir haben es jetzt mit Blasen- und Suspensionsgas zu tun, die im Gegenstrom fließen (siehe Abbildung 5.2). Während Kunii-Levenspiel in ihrem Blasenmodell die Durchströmung der Suspension vernachlässigen, wird der Durchströmung der einzelnen Phasen im Modell von Potter Rechnung getragen (siehe Abbildung 5.5).

Die drei Phasen werden mit Pfropfenströmung durchströmt. Das frisch eintretende Gas wird zwischen Blasen und Wolken aufgeteilt. Das in der Suspension rückvermischte Gas wird mit frischem Gas vermischt und bildet das Wolkengas. Die Gasvolumenströme auf den Reaktorquerschnitt bezogen, die die drei Phasen durchströmen, werden nachfolgend abgeleitet.

$$u = u_{gb} + u_{gc} + u_{gs} \quad (5.40)$$

Da Blasen und Wolke zusammen aufsteigen ist

$$u_{gc} = f_w \epsilon_{mf} u_{gb} \quad (5.41)$$

Mit der Annahme, das die Gasgeschwindigkeit in der Suspension relativ zu den Feststoffteilchen gleich wie beim Lockerungspunkt ist, leitet der Autor für die Gasgeschwindigkeit in der Blasenphase folgende Beziehung ab:

$$u_{gb} = u - u_{mf} (1 - \epsilon_b (1 + f_w)) \quad (5.42)$$

Die Gasgeschwindigkeit in der Suspension u_{gs} kann dann aus Gleichung (5.40) berechnet werden.

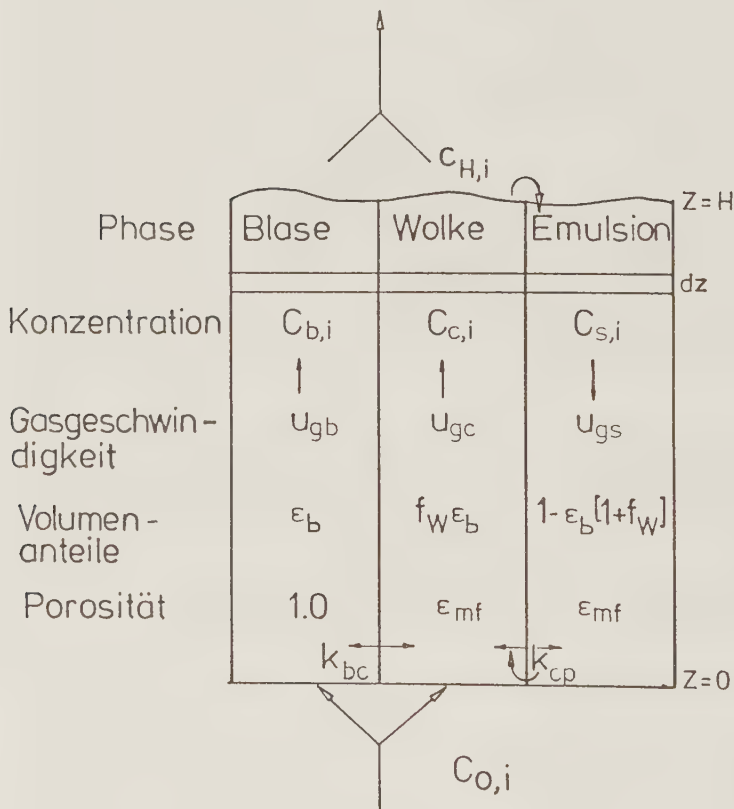


Abbildung 5.5. Wirbelschichtmodell nach Potter /49/

Die Differentialgleichungen, die die Vorgänge in einem Volumenelement der drei Phasen der Wirbelschicht beschreiben, sind:

$$-\frac{dc_{b,i}}{dh} = \frac{k_{bc} (C_{b,i} - C_{b,i}) \epsilon_b}{u_{gb}} \quad (5.43)$$

$$-\frac{dc_{c,i}}{dh} = \frac{k_{cs} (C_{c,i} - C_{s,i}) \epsilon_b + k_{bc} (C_{c,i} - C_{b,i}) \epsilon_b + R_i f_w \epsilon_b}{u_{gc}} \quad (5.44)$$

$$-\frac{dc_{s,i}}{dh} = \frac{k_{cs} (C_{s,i} - C_{c,i}) \epsilon_b + R_i (1 - \epsilon_b (1+f_w))}{u_{gs}} \quad (5.45)$$

Die Randbedingungen zur Lösung des Differentialgleichungssystems sind:

bei $h = 0$ (am Gasverteiler)

$$C_{b,i} = C_{o,i} \quad (5.46)$$

$$C_{c,i} = \frac{(u - u_{gb}) C_{o,i} - u_{gs} C_{s,i}}{u_{gc}} \quad (5.47)$$

und bei $h = H$ (am Ende der Schüttung)

$$C_{s,i} = C_{c,i} \quad (5.48)$$

Das austretende Gas besteht aus dem Gas der Blasen und einen Teil des Gases aus der Wolkenphase (siehe Abbildung 5.5):

$$C_i = \frac{u_{gb} C_{b,i} + (u - u_{gb}) C_{c,i}}{u} \quad (5.49)$$

Die gemessenen Konzentrationsprofile in der Wirbelschicht sind ein Mittelwert des Gases der drei Phasen über die Zeit und es wird angenommen, daß das Gas proportionell zu den Phasenanteilen entnommen wird

$$C_{m,i} = \epsilon_b C_{b,i} + \epsilon_b f_w C_{c,i} + (1 - \epsilon_b (1+f_w)) C_{s,i} \quad (5.50)$$

Die Gleichungen 5.43 bis 5.45 beinhalten höhenabhängige Parameter, die zum Teil vom Blasendurchmesser bestimmt werden. Alle Korrelationen zur Bestimmung der höhenabhängigen Parameter, die in Tabelle 5.6 angegeben worden sind, werden auch für dieses Modell eingesetzt. Lediglich der Stoffaustauschkoeffizient wurde hier nach Kunii-Levenspiel berechnet, da nur diese Autoren die Austauschkoefizienten zwischen Blase-Wolke und Wolke-Suspension angeben.

Das Differentialgleichungssystem wird mit der orthogonalen Kollokationsmethode für nicht symmetrische Systeme gelöst. Das Rechnerprogramm /56/ wurde in FORTRAN geschrieben und läuft auf einen Cyber 855 Großrechner.

5.1.3 Numerisches Lösungsverfahren von Differentialgleichungen

Die Differentialgleichungssysteme, die in der chemischen Reaktionstechnik gelöst werden müssen, haben durch den Reaktions- und Energieterm einen nichtlinearen Charakter und deswegen keine analytische Lösung. Es müssen daher numerische Lösungsverfahren herangezogen werden, die wiederum nur auf Rechnern eingesetzt werden können.

Wenn diese Differentialgleichungen durch ihre Randbedingungen als Anfangswertproblem zu behandeln sind, gibt es einfache numerische Integrationsmethoden, um das System vom Anfangswert bis zum Ende des Integrationsraums durchzurechnen. Da solche Differentialgleichungssysteme hier nicht vorliegen, soll auf diese Lösungsmethoden nicht weiter eingegangen werden. Lösungsroutinen für derartige Probleme sind bekannt (vergl. z.B. /13/).

Beim vorliegenden Problem handelt es sich um die Lösung von Randwertproblemen. In solchen Fällen, wird am Anfang und En-

de des Integrationsraums die Form der Profile durch für das Problem geeignete Bedingungen vorgegeben. Für Systeme mit Reaktion und Diffusion hat sich die orthogonale Kollokationsmethode /13, 14, 57/ wegen ihrer Schnelligkeit und Genauigkeit bewährt. Finlayson /14/ hat die Lösungen für einen Festbettreaktor mit axialer Diffusion mit der Methode der finiten Differenzen und der orthogonalen Kollokationsmethode gegenübergestellt. Es zeigte sich, daß mit der orthogonalen Kollokationsmethode dieselben Lösungen wie mit der Methode der finiten Differenzen erzielt werden, mit der ersten aber nur 6 Kollokationsstellen benötigt werden, während die Methode der finiten Differenzen mehr als 100 Stützstellen braucht. Diese viel höhere Zahl der Stützstellen schlägt sich dann stark auf die Rechenzeit nieder. Für den vorliegenden Fall, bei den für den Festbettreaktor vier Konzentrationsprofile und das Temperaturprofil in den Pellets und in der Gasphase berechnet werden müssen, ist es auch nötig, eine schnelle Methode zur Verfügung zu haben. Für die Simulation von Wirbelschichtreaktoren, wo vier Konzentrationsprofile in den einzelnen Phasen berechnet werden müssen trifft dasselbe zu.

Es soll hier noch kurz auf die verfügbaren Methoden zur Lösung von Randwertproblemen eingegangen werden, um dann die Lösung mit der orthogonalen Kollokationsmethode näher zu erläutern.

Eine sehr einfache Methode, die aber viele Stützstellen, um richtige Lösungen zu berechnen, benötigt, ist die der finiten Differenzen. Dabei werden lineare Differenzen zwischen den benachbarten Stützstellen eingesetzt. Für nicht sehr steile Profile können über den gesamten Integrationsintervall äquidistante Stützstellen benutzt werden. Eine Verbesserung der Methode stellt die variable Stützstellensteuerung dar, bei der die Stützstellen in Abhängigkeit der lokalen Gradienten gewählt werden.

Eine weitere Methode ist die der finiten Elemente, wo zwischen den Stützstellen Lösungspolynome eingesetzt werden. Dabei können die Stützstellen auch als Funktion der Gradienten gewählt werden. Der Unterschied zur orthogonalen Kollokationsmethode besteht darin, daß bei den finiten Elementen die Lösungspolynome nur für den Bereich zwischen zwei Stützstellen gültig sind, während die Lösungspolynome bei der orthogonalen Kollokation für den ganzen Integrationsraum gelten und die Randbedingungen erfüllen.

Die orthogonale Kollokationsmethode für Randwertprobleme wurde von Villadsen und Stewart /57/ entwickelt. Dieses Thema wurde auch von Villadsen und Michelsen /58/ ausführlich behandelt. In der Kollokationsmethode wird die richtige Lösung der Differentialgleichungen in Form von einer Summe von Probenfunktionen geschrieben. Durch die Einführung von orthogonalen Polynomen wurde die Konvergenz des Verfahrens erhöht. Die Kollokationsstellen, die in dieser Methode nicht willkürlich festgelegt, sondern vielmehr durch die Bedingung der Orthogonalität berechnet werden, sind die Wurzeln dieser Polynome. Die Anwendung dieser Methode führt letztlich dazu, daß die Ableitungen an der Kollokationsstellen durch Summen von den Produkt von Koeffizienten und den Funktionswerten an diesen Stellen ersetzt werden können. Die Anwendung der orthogonalen Kollokationsmethode im Bereich der reaktionstechnischen Simulation von katalytischen Reaktoren wurde von Finlayson /10/ diskutiert. Die ersten partiellen Ableitungen der Variablen in den Differentialgleichungen werden durch

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} = \sum_{j=1}^N A_{i,j} Y_j \quad \text{für } i = 1, N \quad (5.51)$$

mit N = Zahl der Kollokationsstellen ersetzt. Die zweite Ableitung der Variablen in den Differentialgleichungen werden durch

$$\frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} = \sum_{j=1}^N B_{i,j} y_j \quad \text{für } i = 1, N \quad (5.52)$$

ersetzt. Die Koeffizienten der Matizen A und B werden durch die Form der Lösungspolynome vorgegeben und sind nach /58/ einfach zu berechnen. An dieser Stelle soll zur Veranschaulichung die Lösung des Differentialgleichungssystems für die Simulation eines nicht-adiabatischen Festbettreaktors mit dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Modell gezeigt werden. In den Gleichungen (5.1) bis (5.8) in ihrer dimensionslosen Form werden die Ableitungen durch (5.51) und (5.52) ersetzt.

$$\sum_j B_{k,j} C_j^* + \frac{r_p R_i(C^*)}{D^e C_{O_2}^0} = 0 \quad \text{mit } k = 1, N-1 \quad (5.53)$$

$$\sum_j B_{k,j} T_j^* + \frac{\lambda^e T_0}{r_p} \sum_i r_i(C^*) (-\Delta H_i) = 0 \quad \text{mit } k = 1, N-1 \quad (5.54)$$

$$\sum_j A_{k,j} C_j^* = -k_g a L/u (C_k^* - C_{s,k}^*) \quad \text{mit } k = 1, N \quad (5.55)$$

$$\begin{aligned} \sum_j A_{k,j} T_j^* = & \frac{h_f a L}{u \rho_g c_p} (T_{s,k}^* - T_k^*) - \frac{4 h_i^f L}{d_R u \rho_g c_p} (T_k^* - T_w^*) + \\ & \frac{\epsilon_s \lambda_{ax}^f}{u \rho_g c_p L} \sum_j B_{k,j} T_j^* \quad \text{mit } k = 2, N-1 \end{aligned} \quad (5.56)$$

$$\frac{k_g r_p}{D^e} (C_k^* - C_{s,k}^*) = \sum_j A_{N,j} C_{s,j}^* \quad \text{mit } k = 1, N \quad (5.57)$$

$$\begin{aligned} \frac{h_f}{\lambda^e} (T_{s,k}^* - T_k^*) = & - \sum_j A_{k,j} T_{s,j}^* - \frac{4 h_i^s}{d_R a \lambda^e} (T_{s,k}^* - T_w^*) \\ & \text{mit } k = 2, N-1 \end{aligned} \quad (5.58)$$

$$T_{1-1}^* = \frac{\epsilon_s \lambda_{ax}^f}{u \rho_p c_p} \sum_j A_{1,j} T_j^* \quad (5.59)$$

$$\sum_j B_{N,j} T_j^* = 0 \quad (5.60)$$

Die Gleichungen (5.53) bis (5.60) stellen ein nicht lineares algebraisches System für Konzentrationen und Temperatur an den N Kollokationsstellen dar. Die Nichtlinearität ist durch den Reaktionsterm bei der Pelletmodellierung bedingt. Die Lösung wird iterativ mit der Newton-Raphson-Methode /14/ gefunden.

5.1.4 Kinetische Untersuchungen als Grundlage einer reaktionstechnischen Simulation

Zur Simulation von verschiedenen Reaktionsführungen ist die Kinetik der Reaktion, die Hydrodynamik des betrachteten Reaktors und die Kinetik der ablaufenden Stoff- und Wärmetransportvorgänge notwendig. Kinetische Untersuchungen werden vorzugsweise in isothermen Reaktoren durchgeführt. Diese Bedingung wird bei stark exo- bzw. endothermen Reaktionen erreicht, wenn der Katalysator mit einem Inertmaterial genügend verdünnt wird, so daß die pro Volumeneinheit erzeugte bzw. verbrauchte Reaktionswärme durch die Reaktorwand transportiert werden kann. Bei den Messungen sollten Transporteffekte am und im Katalysatorkorn weitgehend vernachlässigbar sein, denn nur dann kann die Mikrokinetik einer Reaktion bestimmt werden. Wenn aber äußere und innere Transportvorgänge nicht zu vernachlässigen sind, so kann nur eine Makrokinetik bestimmt werden. Um unter transportfreien Bedingungen zu messen, können verschiedene Maßnahmen getroffen werden: a) geeignete Wahl des Katalysatordurchmessers, b) geeignete Wahl des Reaktors oder der Reaktionsführung und c) geeignete Gasgeschwindigkeiten.

Die Wahl des Katalysatordurchmessers hängt mit der Porendiffusion zusammen. Für ein vorgegebenes Porengefüge im Katalysatorkorn (ϵ/r) kann der Einfluß der Porendiffusion nur über den Katalysatordurchmesser gesteuert werden. Bei großen Partikeldurchmesser und hoher Reaktionsgeschwindigkeit sind Po-

rendiffusionseffekte zu erwarten. Deswegen müssen zur Bestimmung einer Mikorkinetik meistens kleine Partikeldurchmesser benutzt werden. Abschätzkriterien zum Einfluß von Stoff- und Wärmetransport im Katalysatorkorn wurden in /61, 62/ angegeben.

Die geeignete Wahl des Reaktors für die Versuchsdurchführung hängt stark von der Reaktion ab. Eine Übersicht über Laborreaktoren wurde von Weekman /63/ gegeben. Zur Vermeidung von äußeren Transporteinflüssen eignet sich ein Kreislaufreaktor nach Berty /64/. Dabei wird das Reaktionsgas durch eine Turbine im inneren Kreislauf geführt. Durch hohe Umwälzraten werden Profile an der Katalysatoroberfläche weitgehend ausgeschaltet. Für die oxidative Kopplung von Methan muß der Reaktor entweder aus Quarz oder aus einem keramischen Material gebaut werden, weil Stahl in Anwesenheit von Sauerstoff bei den hohen Temperaturen (923-1100 K) zur Oxidation der Kohlenwasserstoffe führt. Der einfachste Reaktor zu Durchführung der kinetischen Versuche ist der integrale Festbettreaktor, der bei hohen Gasgeschwindigkeiten auch differentiell betrieben werden kann. Da Methan auch in der homogenen Gasphase abreagieren kann muß aber das Gasphasenvolumen vor und nach der Katalysatorschüttung möglichst klein gehalten werden. Dies gelingt, wenn die Gase über eine Kapillare bis zur verdünnten Katalysatorschüttung geführt werden und auf gleiche Weise nach der Schüttung wieder abgezogen werden. Der letztlich verwendete Quarzreaktor hatte einen Durchmesser von 9 mm und eine Schüttungslänge von 5 cm, diese konnte aber durch eine verschiebbare Kapillare geändert werden. Eine genaue Beschreibung der Laborapparatur ist in /59/ zu finden.

Die äußeren Transportvorgänge können auch noch über die Gasgeschwindigkeit beeinflußt werden. Bei hohen Gasgeschwindigkeiten wird der Stoff- und Wärmeaustausch zwischen Pelletoberfläche und Gasphase erhöht, so daß die Gradienten an der Zwischenphase vernachlässigbar werden.

Über die Abschätzung der Transporteinflüsse wurde von Lehmann /59/ berichtet. Hier soll nur erwähnt werden, daß unter den Bedingungen der oxidativen Kopplung von Methan ($T = 923\text{--}1073\text{ K}$) bei Partikeldurchmessern von $200\text{ }\mu\text{m}$ keine Transporteinflüsse zu erwarten sind.

Es wurde die Kinetik für den $\text{PbO}(36\text{ Ma.-%})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator und den $\text{NaOH}(11\text{ Mol\%})/\text{CaO}$ -Katalysator aus den integralen Messungen im isothermen Festbettreaktor ermittelt. Die experimentellen Daten wurden unter Zugrundelegung von Potenzansätzen für alle Reaktionsschritte angepaßt. Die Ermittlung von optimalen Parametern wurde mit einem Rechnerprogramm nach Bard /65/ durchgeführt (dazu siehe Kapitel 2.1).

Kinetik der oxidativen Kopplung von Methan für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator

Die Messungen im integralen isothermen Festbettreaktor mit den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator wurden bei folgenden Bedingungen durchgeführt:

$$\begin{aligned} 953\text{ K} &\leq T \leq 1073\text{ K} \\ 0,5\text{ bar} &\leq p_{\text{CH}_4}^0 \leq 0,7\text{ bar} \\ 0,05\text{ bar} &\leq p_{\text{O}_2}^0 \leq 0,1\text{ bar} \\ 20\% &\leq X_{\text{O}_2} \leq 90\% \end{aligned}$$

Für die differentiellen Messungen am selben Katalysator wurden folgende Bedingungen eingestellt:

$$\begin{aligned} p_{\text{CH}_4}^0 &= 0,7\text{ bar} \\ p_{\text{O}_2}^0 &= 0,1\text{ bar} \\ T &= 953, 993, 1033\text{ und } 1073\text{ K} \\ X_{\text{O}_2} &< 10\% \end{aligned}$$

Der $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator desaktiviert in Abhängigkeit der Temperatur (siehe Abbildungen 1.3-6). Die kinetischen Messungen wurden nach Erreichen des Endaktivitätsni-

veaus bei der jeweiligen Temperatur durchgeführt. Für jede Temperatur wurde frischer Katalysator eingesetzt. Durch diese unterschiedliche Desaktivierung in Abhängigkeit der Temperatur befindet sich der Katalysator in jeder Versuchsreihe auf einem anderem Aktivitätsniveau. Durch die differentiellen Messungen am frischen Katalysator kann die Kinetik auf das Aktivitätsniveau bei $t = 0$ Stunden bezogen werden. Dies ist zulässig, weil die differentielle Selektivität während der Desaktivierung konstant bleibt (vergl. Abbildungen 1.3-6), so daß angenommen werden kann, daß sich die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von den Partialdruck der Edukte nicht ändert.

Lehmann /59/, Becker /66/, Hinsen et al. /67/ und Asami et al. /68/ konnten zeigen (siehe Abbildung 5.6 und Kapitel 1.1), daß bei der oxidativen Kopplung von Methan mit Sauerstoff Ethan und Kohlenoxide als Primärprodukte aus Methan gebildet werden. Dies ist aus den Kurvenverläufen bei $m_{\text{kat}}/\dot{V} = 0$ in Abbildung 5.6 zu entnehmen. Ethylen bildet sich als Folgeprodukt aus Ethan. Ethan und Ethylen können dann auch zu den Kohlenoxiden durchoxidieren. Lehmann /59/ konnte auch zeigen, daß der Hauptteil des Ethylens in der homogenen Gasphase unabhängig vom Katalysator gebildet wird. So kann die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von Ethylen nicht nur auf die Masse Katalysator bezogen werden, sondern es müsste berücksichtigt werden, daß sich ein Teil in der homogenen Gasphase bildet. Um dieses Problem zu umgehen, wurde mit einer Pseudokomponente gearbeitet, die aus Ethan und Ethylen gebildet wurde (C_{2+}) (siehe Kapitel 1.1).

Die Ergebnisse von Hinsen /69/ zeigten, daß sowohl Ethan als auch Ethylen in der homogenen Gasphase in Anwesenheit von Sauerstoff bei 973 K schneller oxidieren als unter denselben Bedingungen mit Katalysator. Dies deutet auf einen starken Reaktionsanteil der Gasphase hin. Bei einer Reaktionstemperatur von 923 K zeigte sich aber der gegenteilige Effekt:

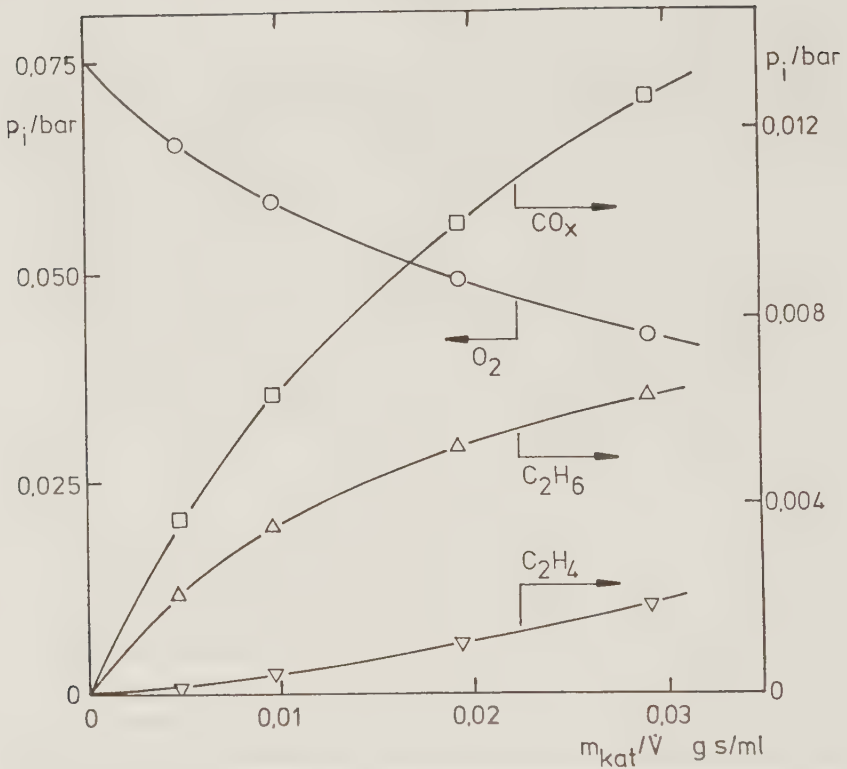
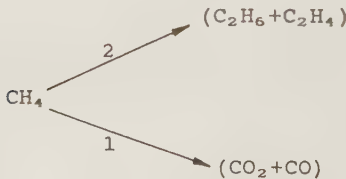


Abbildung 5.6. Gemessene Partialdruck/Verweilzeit-Kurven für den PbO/Al_2O_3 -Trägerkatalysator im isothermen Festbettreaktor ($T = 993$ K, $p_{CH_4}^0 = 0,7$ bar, $p_{O_2}^0 = 0,075$ bar, $P = \text{ca. } 1$ bar)

der Katalysator beschleunigt die Reaktion /69/. Bei den von Lehmann /59/ ermittelten kinetischen Daten war aber die C_2 -Konzentration hoch, als der Sauerstoffgehalt in der Gasphase sehr gering war, so daß die Oxidation der C_2 -Kohlenwasserstoffe zu vernachlässigen ist. Aus der aufgeführten Beobachtungen wird folgendes Reaktionsschema für die Auswertung der kinetischen Daten als Grundlage späterer reaktionstechnischen Berechnungen vorgeschlagen:



Die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit für jede Komponente ist für dieses Reaktionsschema:

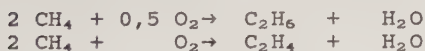
$$\begin{aligned} R_{\text{CH}_4} &= - & r_1 &- 2 r_2 \\ R_{\text{C}_2+} &= & &r_2 \\ R_{\text{CO}_x} &= & r_1 & \\ R_{\text{O}_2} &= & v_1 r_1 - v_2 r_2 \end{aligned}$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_i für die einzelnen Reaktionsschritte wurden mit Potenzansätzen beschrieben:

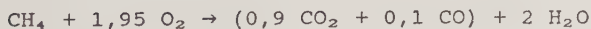
$$r_1 = k_1 p_{\text{CH}_4}^{m_1} p_{\text{O}_2}^{n_1}$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{CH}_4}^{m_2} p_{\text{O}_2}^{n_2}.$$

Die stöchiometrischen Koeffizienten v_1 und v_2 für den Sauerstoffverbrauch beider Reaktionsschritte werden aus folgenden Gleichungen bestimmt:



Es wird angenommen, daß das CO/CO₂-Verhältnis im Mittel 0,1 ist. Dann werden für die Bildung der CO_x-Pseudokomponente nach:



$v_1 = 1,95$ O₂-Anteile abreagieren. Mit einem mittleren Ethylen/Ethan-Verhältnis von 0,4 ist die stöchiometrische Gleichung für die Bildung der C₂₊-Pseudokomponente:



also werden pro Mol gebildetes C_2 -Pseudokomponente $\nu_2 = 0,64$ O_2 -Anteile verbraucht.

Mit diesen stöchiometrischen Koeffizienten wurde eine Einzeltemperaturanpassung und eine Gesamttemperaturanpassung durchgeführt. In Tabelle 5.7 sind die Exponenten der Anpassung mit ihrem Vertrauensbereich (statistische Sicherheit 99%) eingetragen:

Tabelle 5.7

Ermittelte Exponenten für das Zweischrittteschema aus den Einzeltemperaturanpassungen und aus der Gesamttemperaturanpassung (953-1973 K)

T/K	Zahl der Messungen	m_1	n_1	m_2	n_2
953	36	$0,6 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,08$	$1,1 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,07$
993	20	$0,5 \pm 0,06$	$1,3 \pm 0,06$	$0,8 \pm 0,08$	$0,7 \pm 0,07$
1033	20	$0,7 \pm 0,03$	$0,9 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,05$
1073	31	$1,0 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,07$
953-1073	107	$0,9 \pm 0,03$	$1,1 \pm 0,02$	$1,3 \pm 0,04$	$1,0 \pm 0,03$

Die Exponenten von den Einzeltemperaturanpassungen, insbesondere die für den Sauerstoffpartialdruck, ändern sich stark mit der Temperatur; sie nehmen mit der Temperatur ab. Der Exponent von Methan für den Schritt zu CO_x bleibt annähernd konstant bei 1 und der für den Schritt zu C_2 nimmt von 0,5 bei den tieferen Temperaturen auf 1 bei den hohen Temperaturen zu. Diese Abhängigkeit der Exponenten mit der Temperatur deutet auf eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts in diesen Bereich. Bei den tiefen Temperaturen, wo der heterogen katalysierte Anteil sicherlich eine wichtige Rolle spielt, deuten die Exponenten von Methan für

beide Reaktionsschritte auf eine dissoziative Adsorption von Methan auf der Katalysatoroberfläche. Die Änderung des Exponenten für Methan im Schritt zu C_2 könnte als einen zunehmenden Einfluß der Gasphasenreaktion interpretiert werden.

Die starke Änderung der Exponenten mit der Temperatur lässt eine Gesamttemperaturanpassung der kinetischen Daten als Grundlage für eine reaktionstechnische Simulation nicht vorteilhaft erscheinen. Um aber für einen gewissen Temperaturbereich über einen kinetischen Ausdruck zu verfügen, der außer den Partialdrücken der Komponenten auch den Einfluß der Temperatur über die Aktivierungsenergie berücksichtigt, wurde eine Abschnittskinetik für die Temperaturbereiche 953-993 K, 993-1033 K und 1033-1073 K bestimmt. Die erhaltenen Werte für das Endaktivitätsniveau sind in Tabelle 5.8 eingetragen. In Abbildung 5.7 sind experimentelle Profile bei einer Temperatur von 993 K mit berechneten Profilen für die Abschnittskinetik vom unteren (953-993 K) und mittleren (993-1033 K) Temperaturbereich gegenübergestellt und es ist eine gute Übereinstimmung zu beobachten.

Tabelle 5.8

Kinetische Parameter für die Abschnittskinetik des $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysators bezogen auf das Endaktivitätsniveau

T/K	953-993	993-1033	1033-1073
m_1	$0,54 \pm 0,05$	$0,65 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$
n_1	$2,00 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$
m_2	$0,98 \pm 0,05$	$1,14 \pm 0,04$	$1,34 \pm 0,05$
n_2	$1,30 \pm 0,04$	$0,46 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,03$
k_{o1}^*	$(1,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	$(3,7 \pm 0,9)$	(117 ± 32)
k_{o2}^*	$(8,1 \pm 5,1) \cdot 10^3$	(323 ± 132)	$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-4}$
E_{a1} (kJ/mol)	$15,3 \pm 4,8$	$84,0 \pm 1,8$	$125,8 \pm 2,1$
E_{a2} (kJ/mol)	$144,4 \pm 4,8$	$136,3 \pm 3,2$	$10,0 \pm 3,8$

* $\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \text{s bar}^{(m+n)})$

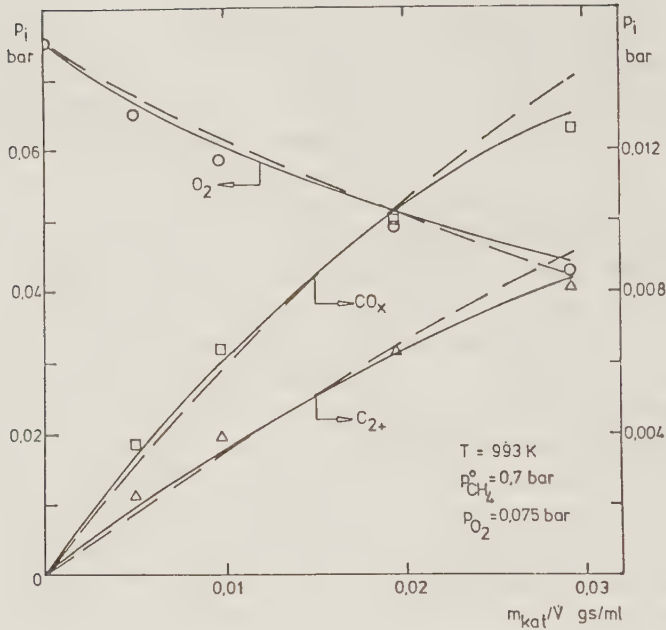


Abbildung 5.7. Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Partialdruck/Verweilzeit-Kurven (— Abschnittskinetik für $953 \leq T \leq 993 \text{ K}$; --- Abschnittskinetik für $993 \leq T \leq 1033 \text{ K}$)

Die differentiellen Messungen im isothermen Festbettreaktor mit den $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator (vergl. Kapitel 1.1) können auf $t = 0$ Stunden Betriebszeit extrapoliert werden und aus den bestimmten Reaktionsgeschwindigkeiten für die Bildung von C_{2+} und CO_x kann durch Vorgabe der oben ermittelten Exponenten, die Geschwindigkeitskonstanten für die Anfangsaktivität bestimmt werden. Wenn die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Temperaturabschnitte nach

$$k_j = \frac{r_j(t=0)}{p_{CH_4}^{m_j} p_{O_2}^{n_j}}$$

bestimmt werden ergeben sich die in Tabelle 5.9 aufgelisteten kinetischen Parameterwerte.

Tabelle 5.9

Kinetische Parameterwerte für die Abschnittskinetik bezogen auf die Anfangsaktivität für den $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

T/K	953-993	993-1033	1033-1073
$k_{\text{O}_1}^*(t=0)$	$1,8 \cdot 10^7$	$5,0 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^1$
$E_{a1}(t=0)$ (kJ/mol)	185,3	155,2	103,5
$k_{\text{O}_2}^*(t=0)$	$2,9 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^3$
$E_{a2}(t=0)$ (kJ/mol)	262,7	237,6	135,5

* $\text{mol}/(\text{g}_{\text{Kat}} \text{s bar}^{(m+n)})$

Kinetik der oxidativen Kopplung von Methan für den NaOH/CaO -Katalysator

Die kinetischen Messungen an diesem Katalysator wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

$$\begin{aligned}
 p_{\text{CH}_4}^0 &= 0,7 \text{ bar} \\
 p_{\text{O}_2}^0 &= 0,075 \text{ bar} \\
 T &= 953, 993 \text{ und } 1033 \text{ K} \\
 20\% &\leq x_{\text{O}_2} \leq 90\%
 \end{aligned}$$

Da dieser Katalysator nicht stark desaktivierte, konnten die experimentellen Konzentrationsprofile ohne Aktivitätskorrektur angepaßt werden. Für diese Meßreihe wurde mit einem konstanten Methan- und Sauerstoffeingangspartialdruck gearbeitet. Da Methan im Überschuß vorhanden war und sich sein Partialdruck durch die Reaktion nur wenig änderte, konnten die Exponenten m_1 und m_2 nicht bestimmt werden; sie wurden vorgegeben. Die kinetischen Daten des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators zeigten, daß im Temperaturbereich bis 1033 K der Exponent für Methan für den Schritt zu CO_x um 0,5 lag, während für

den Schritt zu C_2 , ein Wert von 1,0 vorzugeben ist. Es wurde eine Gesamttemperaturanpassung durchgeführt unter Zugrundelegung eines Zweischrittereaktionsschemas mit Potenzansätzen für die einzelnen Reaktionsschritte; die ermittelten kinetischen Parameterwerte sind mit ihren Vertrauensbereiche (statistische Sicherheit = 99%) in Tabelle 5.10 angegeben.

Tabelle 5.10

Kinetische Parameter für den NaOH/CaO-Katalysator

k_{O1} (mol/(g _{Kat} ^s bar ^{2,1}))	(2,3±1,5) 10 ⁵
E_{a1} (kJ/mol)	(156±5)
n_1	1,6±0,05
k_{O2} (mol/(g _{Kat} ^s bar ^{1,8}))	(1,6±0,7) 10 ⁶
E_{a2} (kJ/mol)	(199±3)
n_2	0,8±0,03

5.2 Simulation und experimentelle Überprüfung des reaktionstechnischen Verhaltens von Laborreaktoren

In diesem Abschnitt wird auf die reaktionstechnische Simulation des Verhaltens des PbO/ γ -Al₂O₃-Katalysators im Laborfestbett- und im Laborwirbelschichtreaktor eingegangen. Die simulierten axialen Temperaturprofile, Umsatzgrade und Selektivitäten im Festbettreaktor werden den experimentellen Ergebnissen gegenübergestellt. Für die Simulation des Festbettreaktors wurde ein eindimensionales heterogenes Reaktormodell verwendet, das im Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde. Für die katalytische Wirbelschicht werden berechnete Partialdruckprofile in der expandierten Katalysatorschüttung mit den gemessenen Profilen verglichen. Die reaktionstechnische Simulation des katalytischen Wirbelschichtreaktors wird mit den Modellen von Potter und Werther durchgeführt, die im

Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurden. Anschließend werden die Voraussagen beider Modelle verglichen und auftretende Unterschiede diskutiert.

5.2.1 katalytischer Festbettreaktor

Es wird in diesem Abschnitt das Verhalten des mit $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorpellets gefüllten Laborfestbettreaktors mit einem eindimensionalen heterogenen Reaktormodell simuliert und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen.

Die reaktionstechnische Simulation des Verhaltens des katalytischen Festbettreaktors bei Verwendung des $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysators bereitete Schwierigkeiten, weil der Katalysator in Abhängigkeit der Temperatur desaktiviert, wie schon im Abschnitt 1.1 und 4.1.1 gezeigt wurde. Dadurch sind die Aktivitätsprofile innerhalb der Katalysatorschüttung eine Funktion der Vorgeschichte des Katalysators, d.h. der Versuchsbedingungen denen der Katalysator zuvor ausgesetzt worden war. Die sich einstellenden, zeitlich und örtlich variablen Aktivitätsprofile können nicht erfaßt werden, da bislang keine Desaktivierungskinetik für den Katalysator bekannt ist. Durch die auf die Anfangs- und Endaktivität des Katalysators bezogene Reaktionskinetik (siehe Abschnitt 5.1.4) ist es möglich Simulationsberechnungen für zwei Grenzfälle durchzuführen: a) frischer und b) gebrauchter Katalysator. Eine weitere bei der Berechnung von katalytischen Festbettreaktoren auftretende Schwierigkeit ist die genaue Voraussage des Wärmeaustausches zwischen Katalysatorschüttung und Umgebung. Dabei muß meistens der Wärmedurchgangskoeffizient erhöht werden, um die gemessenen Temperaturprofile richtig zu berechnen [70, 71]. Diese Verfahrensweise wurde auch in dieser Arbeit angewendet, um eine bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment zu erreichen.

Für die Simulation des katalytischen Laborfestbettreaktors werden die gemessenen Temperaturprofile an der Reaktorausßenwand vorgegeben, um den Wärmeübergang zwischen Katalysatorschüttung und Reaktorwand richtig zu quantifizieren. Die an der Reaktorausßenwand gemessenen Temperaturprofile $T(z)$ werden mit Polynome dritten Grades angepaßt und für die reaktionstechnische Simulation vorgegeben. Im Anhang C sind diese Polynome für die durchgeführten Simulationen angegeben.

Neben den Wärmeübergangswiderstand zwischen der Katalysatorschüttung und Reaktorwand, der schon in Abschnitt 5.1.1 beschrieben wurde, muß für die Simulation auch der Widerstand der Reaktorwand berücksichtigt werden, da das Reaktormaterial Quarz eine geringe Wärmeleitfähigkeit hat (siehe Tabelle 5.11) und nicht die Temperatur an der Reaktorinnenwand sondern die an der Reaktorausßenwand gemessen wurde. Beide Wärmeübergangswiderstände sind in Serie verbunden. Wenn angenommen wird, daß in erster Näherung die Krümmung der Reaktorwand vernachlässigt werden kann, resultiert unter Berücksichtigung der einzelnen Wärmeübergangswiderstände der Wärmedurchgangskoeffizient U nach

$$1/U = 1/h_w + d_w/\lambda_w \quad (5.61)$$

wo h_w : Wärmeübergangskoeffizient zwischen Katalysatorschüttung und Reaktorinnenwand (vergl. Tabelle 5.4), d_w : Reaktorwandstärke (1,5 mm) und λ_w : Wärmeleitfähigkeit von Quarz sind.

Die für die Berechnungen benötigten Konstanten, die nicht bereits im Abschnitt 5.1.1 erläutert wurden sind in Tabelle 5.11 angegeben.

Tabelle 5.11

Parameter zur Simulation eines Festbettreaktors für die oxidative Kopplung von Methan mit einem $\text{PbO}(36 \text{ Ma.}\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator

d_R (m)	0,015
d_P (m)	0,0017
a ($\text{m}_P^2/\text{m}_P^3$)	1765
ϵ/τ	0,09
λ^e ($\text{J}/(\text{m s K})$)	0,20
ρ_P (kg/m^3)	2768
$-\Delta H_1$ (kJ/mol)	742
$-\Delta H_2$ (kJ/mol)	188
d_w (m)	0,0015
λ_w ($\text{J}/(\text{m s K})$)	2,2

Ergebnisse der reaktionstechnischen Simulation des Laborfestbettreaktors

Es wird für den Langzeitversuch mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator aus Kapitel 4.1.1 der Anfangs- ($t = 4$ Stunden) und der Endzustand ($t = 270$ Stunden) mit der Kinetik bezogen auf die Anfangs- bzw. auf die Endaktivität berechnet. Es ist dabei zu erwarten, daß der Endzustand nur schlecht vorauszuberechnen sein wird, weil die Katalysatorpellets im Reaktor während des Versuchs zeitlich und örtlich unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt waren. Für beide Zustände dieses Versuchs werden auch verschiedene Wärmedurchgangskoeffizienten für die Berechnung vorgegeben.

Die Simulation von Versuche 1 und 2 aus Tabelle 4.4, deren Katalysatorstandzeit ca. 16 bzw. 32 Stunden betrug soll eine

Tendenz und Vergleich der experimentellen und berechneten Werten darstellen und kann durch die sich einstellenden Aktivitätsprofile innerhalb der Katalysatorschüttung und die Ungenauigkeit der über Korrelationen berechneten Wärmedurchgangskoeffizienten (vergl. Tabelle 5.4) nicht exakt ausfallen.

Die Reaktionsbedingungen der drei Versuche sind in Tabelle 5.12 aufgelistet.

Es werden zuerst für jeden dieser Versuche die berechneten Temperaturprofile, Selektivitäten und Umsatzgrade den experimentellen Werten gegenübergestellt und anschließend werden auftretende Abweichungen diskutiert.

Tabelle 5.12

Reaktionsbedingungen für die Simulation von Versuche im Laborfestbettreaktor mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator

Ver. Nr.	1	2	3
$p_{\text{CH}_4}/\text{bar}$	0,743	0,738	0,491
$p_{\text{O}_2}/\text{bar}$	0,083	0,078	0,092
$p_{\text{N}_2}/\text{bar}$	0,314	0,294	0,528
$p_{\text{ges}}/\text{bar}$	1,14	1,11	1,11
T_0/K	883	1042	1036
$\dot{V}_{\text{STP}}/(\text{m}^3/\text{s})$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
d_R/m	0,015	0,015	0,015
L_{Sch}/m	0,08	0,092	0,092
m_{kat}/kg	16,4	18,7	18,7
r_p/m	0,0017	0,0017	0,0017
ϵ/τ	0,09	0,09	0,09
$\rho_p/(\text{kg}/\text{m}^3)$	2768	2768	2768

In Abbildung 5.8 wurde für den in Abschnitt 4.1.1 (vergl. Versuch Nr. 1, Tabelle 5.12) beschriebenen Langzeitversuch

das bei $t = 4$ Stunden gemessene experimentelle Temperaturprofil dem mit den kinetischen Parametern aus Tabelle 5.9 (auf die Anfangsaktivität bezogen) berechneten Profil (durchgezogene Linie) gegenübergestellt. Die Form des berechneten Profils stimmt mit dem gemessenen überein; das Temperaturmaximum liegt sowohl bei der Berechnung sowie auch beim gemessenen Profil bei etwa 4 cm vom Eingang entfernt. Insbesondere wird die anfängliche Steigung des Temperatur mit der Reaktorlänge gut simuliert; das Temperaturmaximum wird jedoch

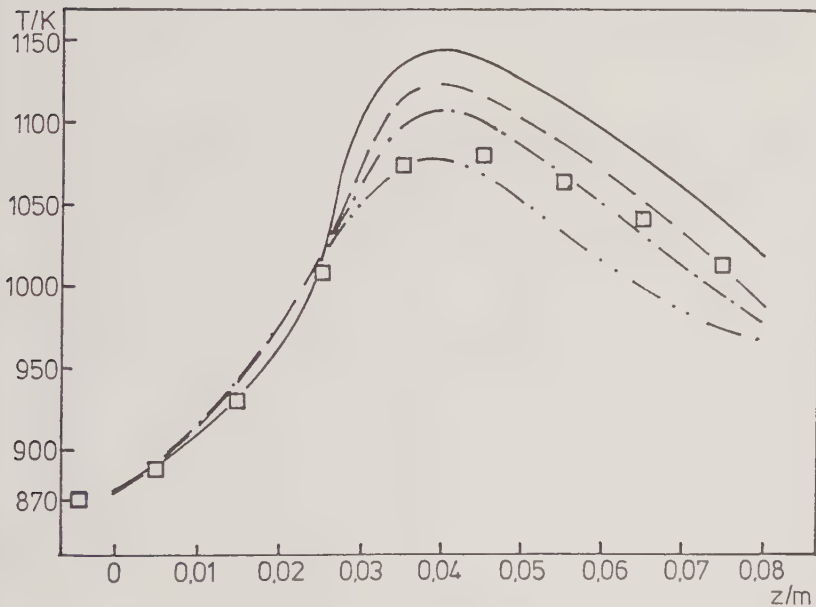


Abbildung 5.8. Gegenüberstellung berechneter und gemessener Temperaturprofile im polytropen Festbettreaktor für einen $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator (Betriebsbedingungen vergl. Ver. Nr. 1, Tabelle 5.12, Betriebszeit 4 Stunden)

□ gemessene Werte; ————— berechnet ($U = U_0$);
 ----- berechnet ($U = 1,3 U_0$); -.-.-.-.- berechnet ($U = 1,5 U_0$); -.-.-.-.- berechnet ($U = 2 U_0$)

rechnerisch um 60 K überschätzt. Weil bei diesem Versuch die Reynolds-Zahl nur einen Wert von 10 hatte wird vermutlich der Wärmeübergang zwischen Schüttung und Reaktorwand unterschätzt. Aus diesem Grund wurden weitere Berechnungen mit erhöhten Wärmedurchgangskoeffizienten durchgeführt. In derselben Abbildung wurden Temperaturprofile eingetragen, die mit um 30, um 50 und um 100% erhöhten Wärmedurchgangskoeffizienten berechnet wurden. Es ist dadurch eine Verbesserung in der Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation festzustellen. Das berechnete Temperaturmaximum nimmt mit steigendem Wärmedurchgangskoeffizienten ab. Mit den um 50% erhöhten Koeffizienten kann das gemessene Profil recht gut beschrieben werden.

Der größte Unterschied zwischen Berechnung und Experiment liegt am "hot-spot" und beträgt mit $U = 1,5 U_0$ ca. 20 K. Dieser Befund wäre aber erklärbar, wenn die Desaktivierung dieses Katalysators berücksichtigt wird. An den Stellen im Reaktor, wo die höchsten Temperaturen gefunden werden, sollte die Abnahme der Aktivität des Katalysators höher sein als an kälteren Stellen. Dadurch das der Reaktor mit der Kinetik berechnet wird, die auf die Anfangsaktivität (Tabelle 5.9) bezogen ist, wird ein konstantes Aktivitätsniveau für den Katalysator entlang der Schüttung vorausgesetzt. Aus Abbildung 5.8 wird verdeutlicht, daß der $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator auch schon nach einer sehr kurzen Betriebszeit bei der hohen Temperatur von 1073 K meßbar an Aktivität verliert. Dadurch bildet sich ein Aktivitätsprofil in der Katalysatorschüttung in der Weise, daß die Katalysatordesaktivierung der Pellets, die sich in den heißeren Zonen der Schüttung befinden, im verstärkten Maße voranschreitet als für die, die in den kühleren Zonen sind. Aus den aufgeführten Verhalten wird der Temperaturunterschied gerade am "hot-spot" verständlich.

Tabelle 5.13

Experimentelle und berechnete Selektivitäten und Umsatzgrade für den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Langzeitversuch bei $t = 4$ Stunden

	exp		ber		
			1)	2)	3)
$X_{CH_4}/\%$	10,5	14,5	13,2	13,0	12,9
$X_{O_2}/\%$	100	100	99	99	97
$S_{C_2+}/\%$	55	72	68	68	67

1) berechnet mit $U = 1,3 U_0$

2) berechnet mit $U = 1,5 U_0$

3) berechnet mit $U = 2 U_0$

Ein Vergleich der gemessenen und berechneten Selektivitäten und Umsatzgrade zeigt größere Abweichungen (vergl. Tabelle 5.13). Die C_{2+} -Selektivität wird zu hoch berechnet; sie liegt 17% höher als der experimentelle Befund, wenn die nach /18/ und /19/ unter Berücksichtigung von Gleichung (5.61) berechneten Wärmedurchgangskoeffizienten für die Simulation eingesetzt werden. Bei erhöhten Koeffizienten und somit erhöhter Wärmeabfuhr, was sich in niedrigeren Übertemperaturen auswirkt, beträgt die berechnete C_{2+} -Selektivität 68% und ist 13% höher als der experimentelle Wert. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied könnte bei der Durchoxidation der C_{2+} -Kohlenwasserstoffen gefunden werden. Das hier zugrundegelegte kinetische Modell für die oxidative Kopplung von Methan berücksichtigt diesen Effekt nicht, weil die Abreaktion der höheren Kohlenwasserstoffen zumindest teilweise in der homogenen Gasphase abläuft. Es ist außerdem nicht auszuschließen, daß die Durchoxidation der höheren Kohlenwasserstoffe in der post-katalytischen Zone abläuft. In diesem Fall, wo der Sauerstoffumsatz auch bei der Berechnung 100% beträgt, ist dies auszuschließen, denn die Weiterreaktion der C_{2+} -Komponenten würde sicherlich Wasserstoff erzeugen, der aber hier nicht gefunden wurde. Für diese Reaktion, bei der die Aktivierung der Folgeprodukte leichter ist als

die des Methans, können die C_2 -Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Sauerstoff bei den hohen Temperaturen zu Kohlendioxid weiterreagieren.

Zur Simulation des Verhaltens des polytropen Festbettreaktors am Ende des Langzeitversuchs wurde die Kinetik der Reaktion bezogen auf das Endaktivitätsniveau (vergl. Tabelle 5.8) zugrundegelegt. Das am Ende des Langzeitversuchs gemessene Temperaturprofil wurde in Abbildung 5.9 dem mit unterschiedlichen Wärmedurchgangskoeffizienten berechneten Profilen gegenübergestellt. Obwohl am Ende des Langzeitversuchs ein starkes Aktivitätsprofil entlang der katalytischen Schüttung vorhanden ist, kann das gemessene Temperaturprofil recht gut simuliert werden. Am Anfang der Schüttung fällt das berechnete Profil um ca. 30 K höher als das gemessene aus. Am Ende der Schüttung wird das Gegenteil beobachtet. Das Maximum des gemessenen Temperaturprofils ist weiter gegen das Ende der Katalysatorschüttung verschoben als das berechnete Profil. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten wäre eine stärkere Desaktivierung der Katalysatorpellets gegenüber den Katalysatorkörnern an denen die Kinetik bestimmt worden ist. Diese stärkere Desaktivierung der Katalysatorpellets könnte durch Kohlenstoffablagerungen oder durch PbO-Profile innerhalb der Pellets verursacht werden. Die XPS-Messungen an diesen Katalysatorpellets nach den Langzeitversuch (vergl. Kap. 4.1.1) zeigten, daß die PbO-Profile innerhalb der Pellets für verschiedene Stellen in der Katalysatorschüttung nicht sehr ausgeprägt waren, so daß dies nicht als Ursache für die stärkere Desaktivierung gelten kann. Nicht auszuschließen wäre die Bildung von Kohlenstoffablagerungen, die entweder durch die Weiterreaktion der C_2 -Kohlenwasserstoffe oder direkt vom Methan verursacht werden könnten. Durch die höheren Konzentrationen der Produkte und dem geringeren Sauerstoffanteil innerhalb der Pellets, könnten Crackreaktionen auftreten, die zur Kohlenstoffbildung führen würden.

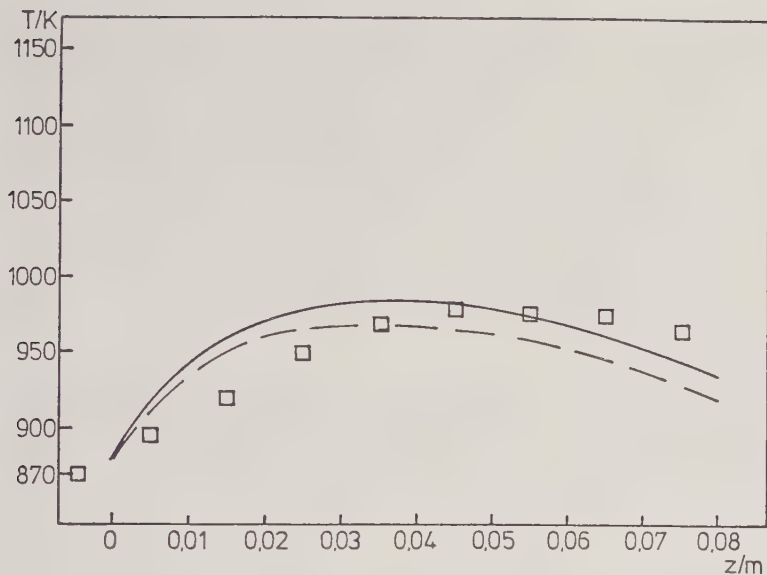


Abbildung 5.9. Gegenüberstellung berechneter und gemessener Temperaturprofile im polytropen Festbettreaktor für einen $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator (Reaktionsbedingungen siehe Ver. Nr. 1, Tabelle 5.12, Betriebszeit 270 Stunden)

□ gemessene Werte; — berechnet ($U = U_0$);
 ----- berechnet ($U = 1,5 U_0$)

Die mit der Kinetik bezogen auf die Endaktivität des Katalysators berechneten Selektivitäten und Umsatzgrade und der Vergleich mit denen am Ende des Langzeitversuchs gemessenen Werte deutet auf einen weiteren Aspekt dieser Reaktion hin (vergl. Tabelle 5.14). Die berechnete C_2 ,-Selektivität ist höher als der gemessene Wert und der berechnete Sauerstoffumsatzgrad ist geringer als der experimentelle Befund. Das zugrundegelegte Zweischritte-Reaktionsschema aus Kapitel 5.1.4 führt zu erhöht berechneten C_2 ,-Selektivitäten, wegen der unberücksichtigten Durchoxidation dieser Kohlenwasserstoffen. Die Oxidation von einem Mol Ethan bzw. Ethylen verbraucht 3,5 bzw. 3 Mol Sauerstoff. Bei Berücksichtigung dieser Reaktionen wäre die berechnete C_2 ,-Selektivität geringer und der Sauerstoffumsatzgrad höher, was zu einer besseren Übereinstimmung mit den Experiment führen würde.

Es kann aber nicht zwischen der Oxidation in der Katalysatorschüttung oder in der post-katalytischen Zone unterschieden werden. Nach der Katalysatorschüttung ist noch Sauerstoff im Gasgemisch vorhanden. Es wäre möglich, daß in der post-katalytischen Zone die höheren Kohlenwasserstoffe mit dem noch unreaktierten Sauerstoff zu CO_2 abreagieren. Da dieser Vorgang in der homogenen Gasphase abläuft kann er durch die hier durchgeführten Untersuchungen nicht erfaßt werden.

Tabelle 5.14

Experimentelle und berechnete Selektivitäten und Umsatzgrade für den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Langzeitversuch bei $t = 270$ Stunden

	exp	ber	1)
$X_{\text{CH}_4}/\%$	7,0	7,2	6,6
$X_{\text{O}_2}/\%$	84	66	65
$S_{\text{C}_2+}/\%$	45	57	53

1) berechnet ($U = 1,5 U_0$)

Für Versuche 2 und 3 (Tabelle 5.12), die im polytropen Festbettreaktor ohne Wandheizung durchgeführt worden sind, wird folgend die Simulation mit den kinetischen Parametern bezogen auf die Anfangs- und Endaktivität vorgestellt. Bei dieser Versuchsreihe konnte wegen der besseren Wärmeabfuhr an die Reaktorwand auch mit höheren Sauerstoffanfangskonzentrationen gearbeitet werden.

In Abbildung 5.10 sind gemessene und berechnete Temperaturprofile für den Versuch Nr. 2 aus Tabelle 5.12, der rund 16 Stunden gelaufen war, gegenübergestellt. Die Simulation mit den kinetischen Parametern bezogen auf die Anfangsaktivität (durchgezogene Linie) fällt sehr viel höher als das gemessene Profil aus. Bei der hohen Betriebstemperatur deaktiviert der Katalysator sehr schnell (siehe Abbildung 1.6), so daß

der berechnete Aktivität zu hoch ausfällt. Dadurch ist der berechnete Sauerstoff- und Methanumsatzgrad, sowie auch die berechnete C_2 ,-Selektivität höher als der experimentelle Befund (vergl. Tab. 5.15).

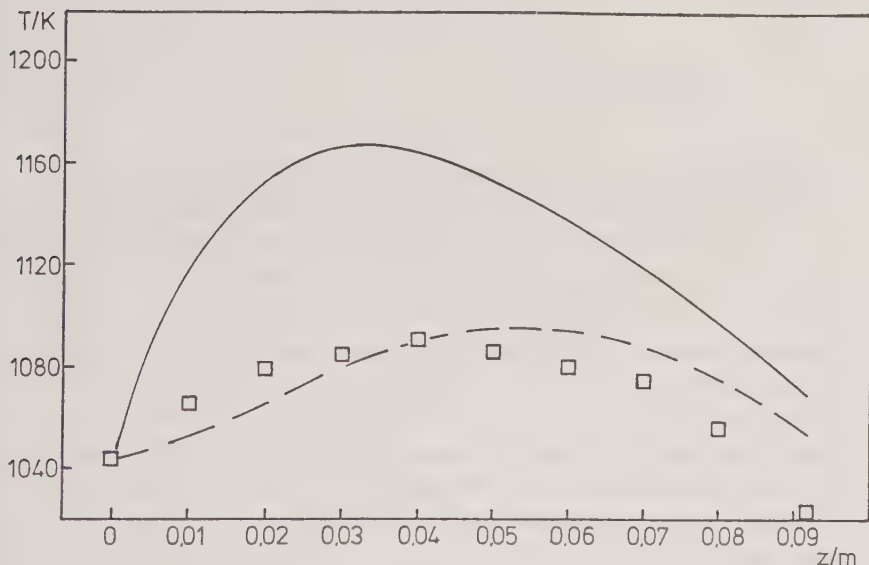


Abbildung 5.10. Gegenüberstellung berechneter und gemessener Temperaturprofile im polytropen Festbettreaktor mit einem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator (Reaktionsbedingungen siehe Versuch Nr. 2, Tabelle 5.12, Betriebszeit 16 Stunden)

□ gemessene Werte; berechnete Profile mit kinetischen Parameter auf die Anfangsaktivität bezogen — und auf die Endaktivität bezogen ---- (Tabelle 5.9 bzw. 5.8)

Das mit den kinetischen Parametern bezogen auf die Endaktivität berechnete Temperaturprofil (unterbrochene Linie in Abb. 5.10) beschreibt die Messung weitaus besser, obwohl am Anfang der Katalysatorschüttung die berechnete Temperatur geringer als der experimentelle Wert ausfällt. Am Ende der Katalysatorschüttung ist dann das berechnete Profil höher als die Messung. Das berechnete Temperaturmaximum ist im

Tabelle 5.15

Experimentelle und mit den kinetischen Parametern bezogen auf Anfangs- (1) und Endaktivität (2) berechnete Selektivitäten und Umsatzgrade für Versuch Nr.2 (Tabelle 5.12)

	exp	ber	
		1)	2)
$X_{CH_4}/\%$	8,4	13,1	7,6
$X_{O_2}/\%$	81	97	83
$S_{C_2+}/\%$	55	70	45

Vergleich zum gemessenen Profil gegen Ende der Schüttung verschoben, weil die durch die Kinetik vorausgesagte Aktivität des Katalysators am Anfang der Schüttung zu gering ist. Die Umsatzgrade und Selektivitäten für das Experiment und die Berechnung durch Simulation sind in Tabelle 5.15 eingetragen. Durch die am Anfang der Katalysatorschüttung zu gering berechnete Temperatur fällt die C_{2+} -Selektivität mit 45% um 10% kleiner als der gemessene Wert aus. Der Sauerstoffumsatzgrad stimmt mit dem gemessenen Wert gut überein und der Methanumsatzgrad ist dann durch die zu niedrig berechnete C_{2+} -Selektivität um 0,8 % geringer als der mit 8,4% gemessene Wert.

In Abbildung 5.11 wurden berechnete und experimentelle Temperaturprofile für Versuch Nr. 3 (Tabelle 5.12) aufgetragen. Die Katalysatorschüttung war insgesamt 32 Stunden unter verschiedenen Bedingungen in Betrieb. Das berechnete Temperaturprofil mit den auf die Anfangsaktivität bezogene kinetischen Parametern fällt auch hier viel höher als die Messung aus und die Form der simulierten Kurve entspricht nicht dem experimentellen Befund. Während im Experiment am Anfang der Katalysatorschüttung durch die starke Wärmeabfuhr an die Reaktorisolierung eine fast konstante Temperatur gemessen wird, steigt das berechnete Profil an, weil die mit diesen kinetischen Parametern vorausgesagte Aktivität des Katalysa-

tors zu hoch ist. In Tabelle 5.16 wurden die gemessenen und berechneten Umsatzgrade und Selektivitäten eingetragen. Durch die zu hoch vorausgesagte Aktivität der Katalysatorschüttung ist der berechnete Sauerstoffumsatzgrad um 28% höher als der Meßwert. Die zu hoch berechneten Temperaturen führen zu einer zu hoch berechneten C_2+ -Selektivität und dadurch auch zu einem Methanumsatzgrad der rechnerisch dopplet so hoch als der gemessene Wert ausfällt.

Das mit den kinetischen Parametern bezogen auf die Endaktivität berechnete Temperaturprofil gibt die Form der gemessenen Kurve besser wider. Die berechnete Wärmeabfuhr an die nichtbeheizte Reaktorwand ist etwas zu hoch, so daß das berechnete Temperaturprofil anfangs niedriger als der gemessene

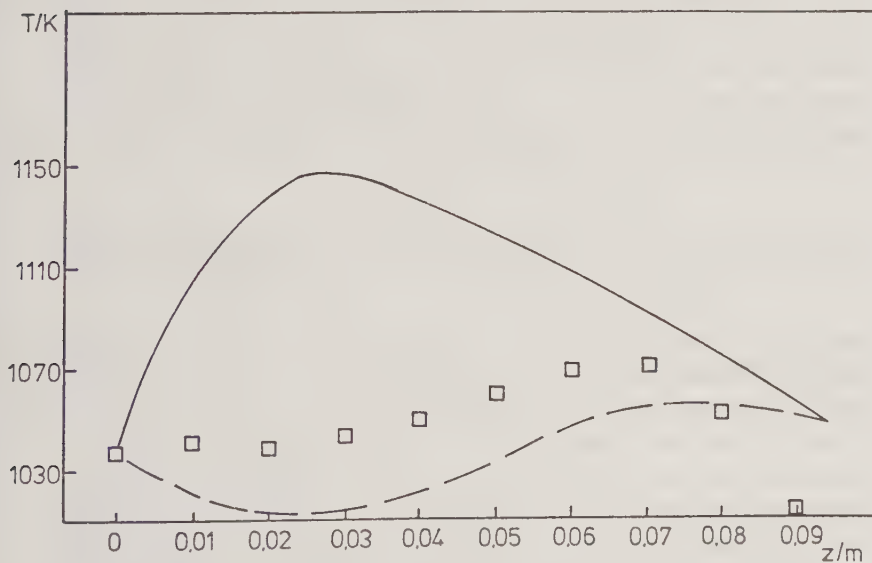


Abbildung 5.11. Gegenüberstellung berechneter und gemessener Temperaturprofile im polytropen Festbettreaktor mit einem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator (Reaktionsbedingungen siehe Versuch Nr. 3, Tabelle 5.12, Betriebszeit 32 Stunden)

□ gemessene Werte; berechnete Profile mit kinetischen Parameter auf die Anfangsaktivität bezogen — und auf die Endaktivität bezogen ----- (Tabelle 5.9 bzw. 5.8)

Tabelle 5.16

Experimentelle und mit den kinetischen Parametern bezogen auf Anfangs- (1) und Endaktivität (2) berechnete Selektivitäten und Umsatzgrade für Versuch Nr.3 (Tabelle 5.12)

	exp	ber	
		1)	2)
$X_{CH_4}/\%$	9,9	21,0	11,3
$X_{O_2}/\%$	69	97	63
$S_{C_2+}/\%$	39	66	57

ne Wert ist. Am Ende der Katalysatorschüttung liegt das simulierte Profil über den gemessenen Werten. Die berechneten und gemessenen Umsatzgrade und Selektivitäten sind in Tabelle 5.16 eingetragen. Trotz des niedrigeren berechneten Temperaturprofils fällt die C_2+ -Selektivität mit 57% um 18% höher als der experimentelle Wert aus. Der berechnete Sauerstoffumsatzgrad ist mit 63% um 6% geringer als der experimentelle Befund und der vorausgesagte Methanumsatzgrad ist wegen der zu hoch berechneten C_2+ -Selektivität mit 11,3% um 1,4% höher als der gemessene Wert.

Schlußfolgerungen zur reaktionstechnischen Simulation des Laborfestbettreaktors mit dem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator

Es wurden Temperaturprofile und integrale Umsatzgrade und Selektivitäten im Laborfestbettreaktor berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Die reaktionstechnische Simulation wurde mit der Kinetik des $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Katalysators bezogen auf die Anfangs- und Endaktivität (siehe Tabellen 5.8 und 5.9) durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß die gemessenen axialen Temperaturprofile rechnerisch nur ungenügend beschrieben werden konnten. Dafür konnten zwei Gründe gefunden werden. Durch die Desaktivierung des Katalysators, die von den Reaktionsbedingungen abhängt, zeitlich und örtlich unterschiedlich ist und bislang rechnerisch nicht erfaßt werden kann, war es nicht möglich die Aktivität des Systems optimal zu erfassen. Dadurch wird mit der Kine-

tik, die auf die Anfangsaktivität des Katalysators bezogen ist, eine zu hohe Wärmetönung in der Katalysatorschüttung berechnet. Durch Erhöhung des Wärmedurchgangskoeffizienten um 50% konnten die gemessenen Temperaturprofile besser beschrieben werden. Am Temperaturmaximum war aber die berechnete Temperatur in der Katalysatorschüttung um 20 K höher als der gemessene Wert. Die berechneten C_{2+} -Selektivitäten wurden um 13% überschätzt. Als Ursache ist die Durchoxidation der höheren Kohlenwasserstoffe aufzuführen, die in den zugrundegelegten Reaktionsschema (siehe Kapitel 5.1.4) nicht berücksichtigt wurde.

Die Simulation des Verhaltens des Laborfestbettreaktors mit Katalysatorschüttungen, die schon mehr als 16 Stunden betrieben wurden, konnte nur sehr unzureichend durchgeführt werden. Mit den kinetischen Parametern bezogen auf die Anfangsaktivität fielen die berechneten Temperaturprofile gegenüber den gemessenen zu hoch aus. Eine bessere Beschreibung der Temperaturprofile gelang mit den kinetischen Parametern bezogen auf die Endaktivität (Tabelle 5.8). Dabei war aber der berechnete Sauerstoffumsatzgrad um bis zu 20% geringer als der gemessene Wert. Gleichzeitig war aber meistens die C_{2+} -Selektivität zu hoch berechnet worden. Als Erklärung kann der Einfluß der Gasphasenreaktion in der Katalysatorschüttung oder in der post-katalytischen Zone auf die höheren Kohlenwasserstoffe aufgeführt werden. Bei der Durchoxidation von Ethan und Ethylen wird Sauerstoff verbraucht und dies würde zu einer geringeren C_{2+} -Selektivität und zu einem höheren Sauerstoffumsatzgrad führen.

Um das Verhalten eines Festbettreaktors genauer vorauszuberechnen, muß auch die Gasphasenreaktion berücksichtigt werden. Dafür wird es nötig sein, eine Formalkinetik für die in der Gasphase ablaufenden Reaktionen zu ermitteln. Aus den kinetischen Daten des Katalysators, die aus der Aktivität der Gasphase und des Feststoffs besteht, sollte dann die

Gasphasenreaktion herausgerechnet werden. Die Kinetik beider Phasen sollte den reaktionstechnischen Simulationsberechnungen zugrundegelegt werden.

5.2.2 katalytischer Wirbelschichtreaktor

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Simulation von Partialdruckprofilen der verschiedenen Komponenten in einer katalytischen Wirbelschicht mit einem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator und daraus abgeleitete Umsatzgrade und Selektivitäten vorgestellt und mit den experimentellen Werte verglichen. Zur Simulation wurden zwei Reaktormodelle (erweitertes Zweiphasenmodell nach Werther und "counter-current backmixing model" nach Potter) benutzt, deren Ergebnisse zunächst getrennt vorgestellt werden. Danach erfolgt ein Vergleich der Voraussagen beider benutzten Modelle.

Beim Vergleich der Voraussagen von Reaktormodellen für katalytische Wirbelschichten ist es unzureichend, nur die berechneten integralen Daten mit den gemessenen Werten zu vergleichen. Eine Aussage über eine ausreichend genaue Berechnung der Vorgänge in der katalytischen Schüttung kann nur getroffen werden, wenn vorausberechnete und gemessene Konzentrationsprofile gegenübergestellt werden. Von den Versuchen in der Wirbelschicht werden für die Simulation deswegen diejenigen herangezogen, bei denen Konzentrationsprofile in der katalytischen Schüttung gemessen worden sind (siehe Kapitel 4.2).

Die gemessenen Partialdruckprofile in einer katalytischen Wirbelschicht stellen einen Mittelwert der Volumenanteile des Gases in Blasen-, Wolken- und Suspensionsphase dar. Bei der Simulation werden in Abhängigkeit der Komplexität des Reaktormodells axiale Partialdruckprofile für die drei genannten Phasen berechnet (vergl. Gleichung 5.50).

Da in der katalytischen Wirbelschicht, durch die gute Vermischung der Katalysatorpartikeln, die Desaktivierung aller Teilchen gleichmäßig voranschreitet, ist in diesem System nicht mit Aktivitätsprofilen entlang der Strömungsrichtung der Reaktanden zu rechnen. Die Versuche, für die Partialdruckprofile gemessen worden sind, wurden im Temperaturbereich unterhalb 993 K durchgeführt. Unter diesen Bedingungen (vergl. Kapitel 1.1) desaktiviert der Katalysator nur geringfügig. Deswegen wurde die Simulation der Versuche mit den kinetischen Parametern durchgeführt, die für den Katalysator auf seine Endaktivitätsniveau (vergl. Tabelle 5.8) bestimmt wurden.

Simulationsergebnisse mit den Modell nach Werther

Es werden Simulationsergebnisse, die mit dem Wirbelschichtreaktormodell nach Werther (vergl. Kap. 5.1.2) berechnet wurden, den gemessenen auf den Eingangsmethanpartialdruck normierten Partialdruckprofilen gegenübergestellt. Die Reaktionsbedingungen zur reaktionstechnischen Simulation von der Laborwirbelschicht sind in Tabelle 5.17 eingetragen.

Tabelle 5.17

Reaktionsbedingungen zur Simulation von Partialdruckprofilen in der katalytischen Laborwirbelschicht

Ver.	T K	u m/s	u_{mf} m/s	$p_{CH_4}^o$ bar	$p_{O_2}^o$ bar	$p_{N_2}^o$ bar	m_{Kat} g
1	926	0,071	0,006	0,688	0,066	0,247	100
2	926	0,071	0,005	0,511	0,105	0,388	100
3	923	0,087	0,005	0,412	0,090	0,498	100
4	943	0,090	0,005	0,412	0,090	0,498	100
5	973	0,093	0,005	0,412	0,090	0,498	100
6	993	0,094	0,005	0,412	0,090	0,498	100
7	943	0,093	0,005	0,404	0,125	0,471	100

Die Ergebnisse der Simulationsberechnung für die Versuche 1 bis 7 sind in den Abbildungen 5.12 bis 5.18 aufgetragen. In diesen Abbildungen wurde der auf den Ringangsmethanpartialdruck normierte Partialdruck von Sauerstoff, Kohlendioxid und Ethan plus Ethylen (C_2+) dem experimentellen Profilen gegenübergestellt. Die durchgezogene Linie in den Abbildungen stellt den berechneten Partialdruck in der Blasenphase und die unterbrochene Linie den berechneten Partialdruck in der Suspension dar. Die Symbole sind die entsprechenden gemessenen Werte. Da in der Suspension die Reaktion stattfindet, ist der Partialdruck der Edukte in dieser Phase geringer als in der Blasenphase. Für die Produkte ist das Gegenteil zu beobachten: der Partialdruck ist in der Suspension höher als in der Blasenphase, da sich dort die Produkte bilden.

Die Gegenüberstellung von Berechnung und Experiment zeigt für diese Versuche, daß der Sauerstoffumsatzgrad zu gering berechnet wird. So liegen die berechneten Sauerstoffpartialdruckprofile über den gemessenen Werten (Symbol $\square$). Die berechneten C_2+ -Partialdruckprofile liegen oberhalb der gemessenen Werte (Symbol Δ) und die berechneten CO_2 -Partialdruckprofile unterhalb der gemessenen Werte (Symbol ∇). Dadurch sind die berechneten C_2+ -Selektivitäten höher als die experimentellen Werte. Weil aber der integral berechnete Sauerstoffumsatzgrad nur um bis zu 4% geringer als der experimentelle Wert ist, wird der Methanumsatzgrad höher als der gemessene Wert berechnet. Eine Gegenüberstellung von berechneten und experimentellen Werten ist in Tabelle 5.18 aufgestellt und wird später diskutiert.

Abbildungen 5.12-5.18. Vergleich von berechneten und gemessenen normierten Partialdruckprofilen in der katalytischen Wirbelschicht mit einem $PbO/\gamma-Al_2O_3$ -Trägerkatalysator für Versuch Nr. 1 bis 7

berechnet: ————— Blasenphase; - - - - - Suspension;

gemessen: $\square$ O_2 ; Δ C_2+ ; ∇ CO_2

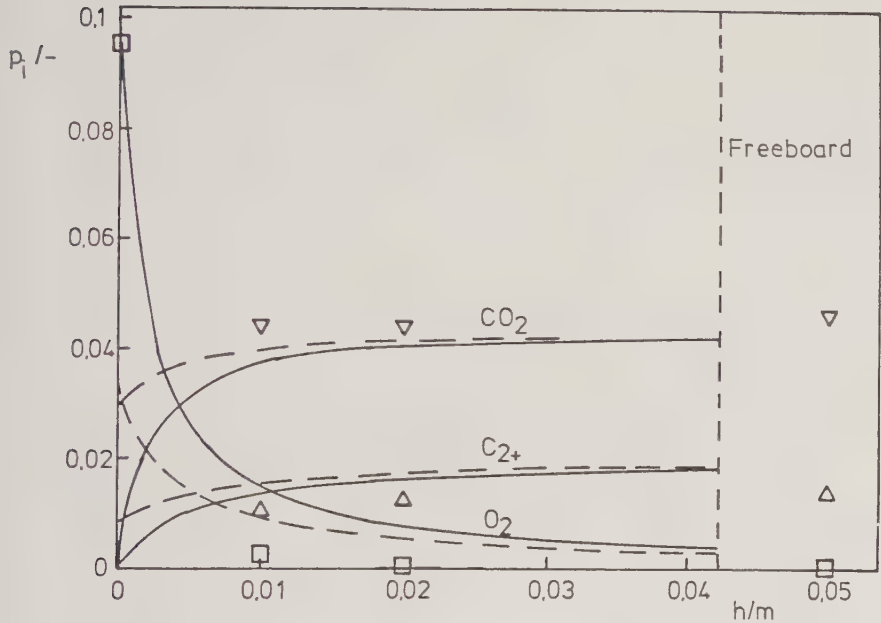


Abbildung 5.12. Versuch Nr. 1 ($T = 926 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 12$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 10$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

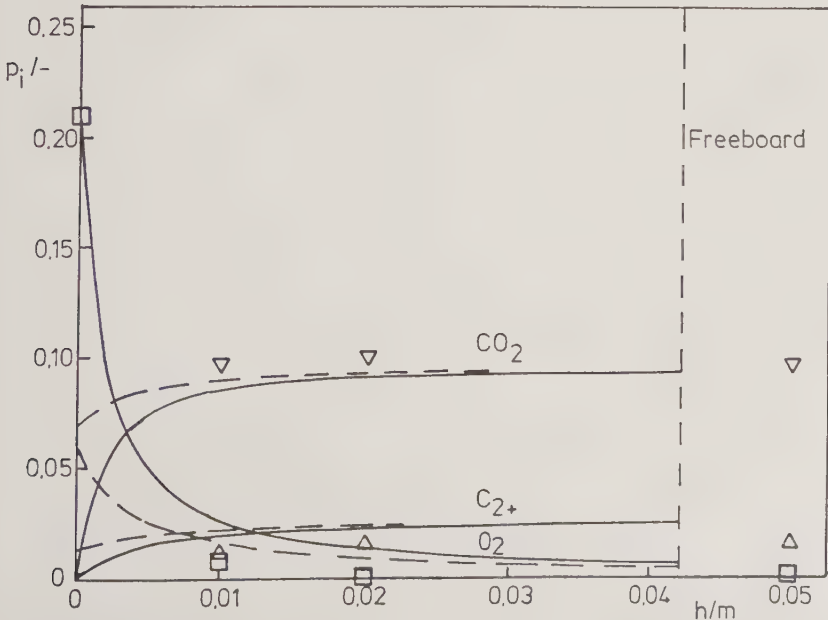


Abbildung 5.13. Versuch Nr. 2 ($T = 926 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 14$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

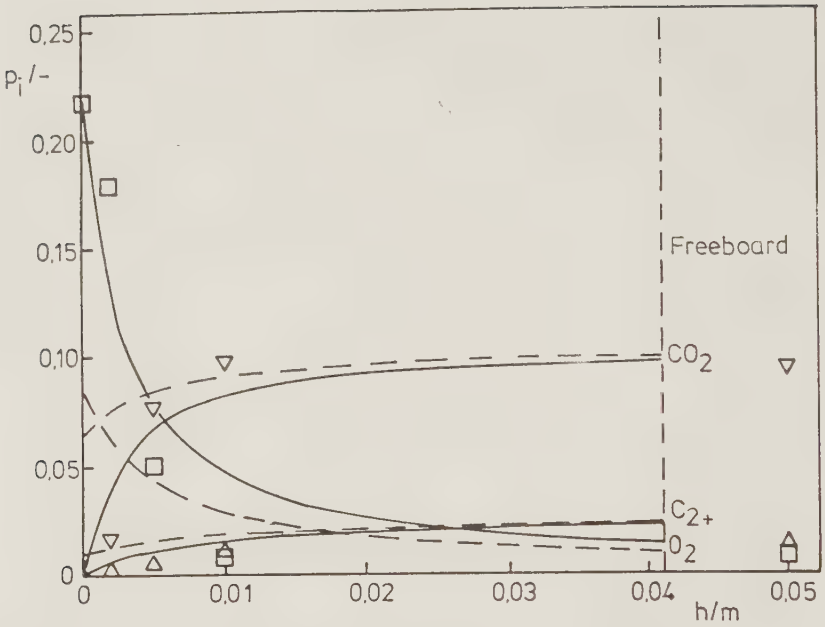


Abbildung 5.14. Versuch Nr. 3 ($T = 923 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 17$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,6$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

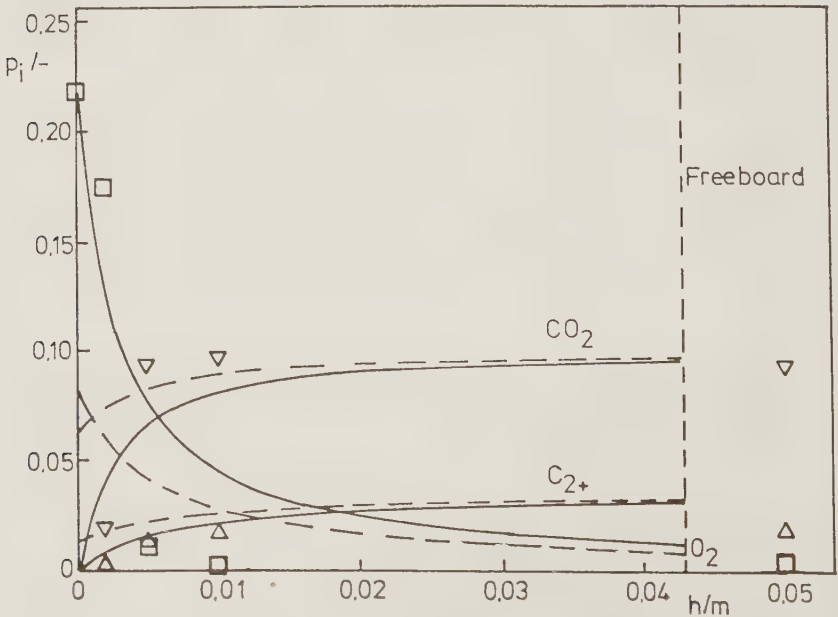


Abbildung 5.15. Versuch Nr. 4 ($T = 943 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 18$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,6$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

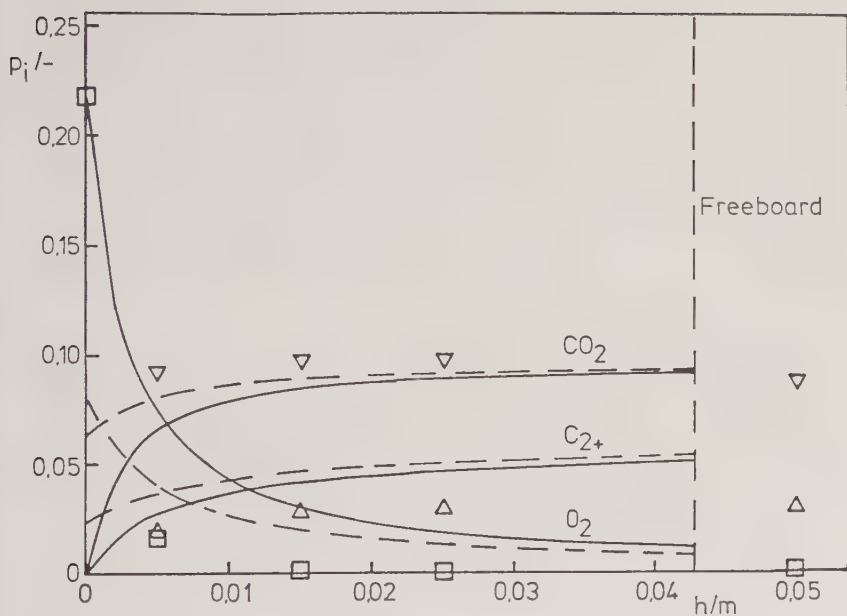


Abbildung 5.16. Versuch Nr. 5 ($T = 973 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 19$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,6$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

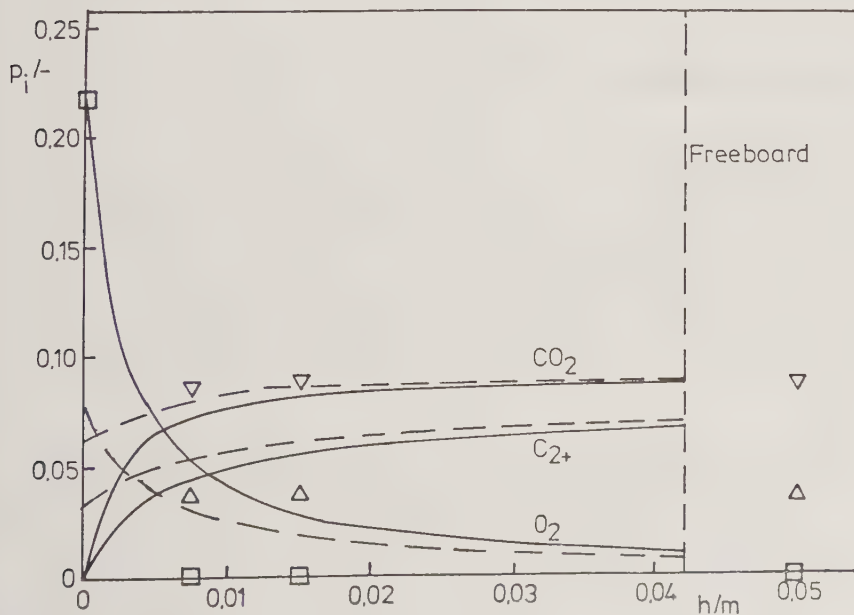


Abbildung 5.17. Versuch Nr. 6 ($T = 993 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 19$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,6$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

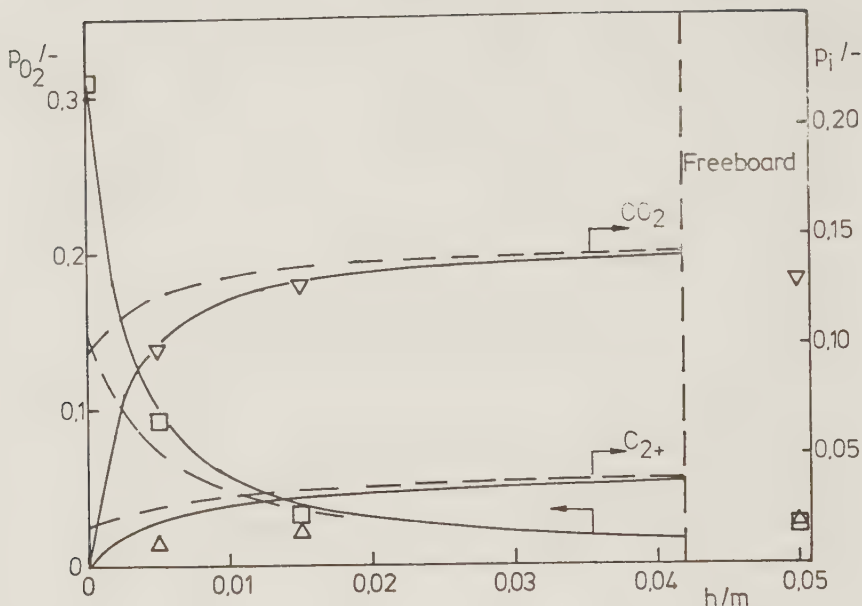


Abbildung 5.18. Versuch Nr. 7 ($T= 943$, $u/u_{mf}= 19$, $CH_4/O_2= 3,3$, $H= 4,2$ cm)

Simulationsergebnisse mit dem Modell nach Potter

Die in der katalytischen Wirbelschicht gemessenen Partialdruckprofile werden in diesem Abschnitt den Ergebnissen der reaktionstechnischen Simulation unter Zugrundelegung des Potterschen Modells (vergl. Kapitel 5.1.2) gegenübergestellt. In den folgenden Abbildungen wurden die nach Gleichung 5.50 berechneten mittleren Partialdruckprofile in der katalytischen Schüttung und die gemessenen Werte eingetragen.

In Abbildungen 5.19-21 sind die Ergebnisse der Versuche 1-3 (vergl. Tabelle 5.17) aufgetragen. Es wird hier auf die Darstellung von weiteren Simulationsergebnissen verzichtet, da sie dieselbe Tendenz aufweisen.

Die Gegenüberstellung der simulierten und berechneten Daten (vergl. Abb. 5.19-21) zeigt ein sehr unbefriedigendes Ergebnis. Die berechneten Sauerstoffpartialdruckprofile liegen weit oberhalb der gemessenen Werte, was sich dann in einen zu niedrigen berechneten Sauerstoffumsatzgrad wiedergibt. Das berechnete CO_2 -Partialdruckprofil fällt verglichen mit den gemessenen Werten zu gering aus. Bei C_{2+} ist das Gegenteil zu beobachten: die berechneten C_{2+} -Profile liegen höher als die gemessenen.

Abbildungen 5.19-5-21.: Vergleich von gemessenen und nach Potter berechneten normierten mittleren Partialdruckprofilen in der katalytischen Wirbelschicht mit einem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator für Versuch Nr. 1 bis 3

_____ nach Gleichung 5.50 berechnete mittlere Partialdruckprofile; gemessene Werte: $\square$ O_2 ; $\triangle$ C_{2+} ; ∇ O_2

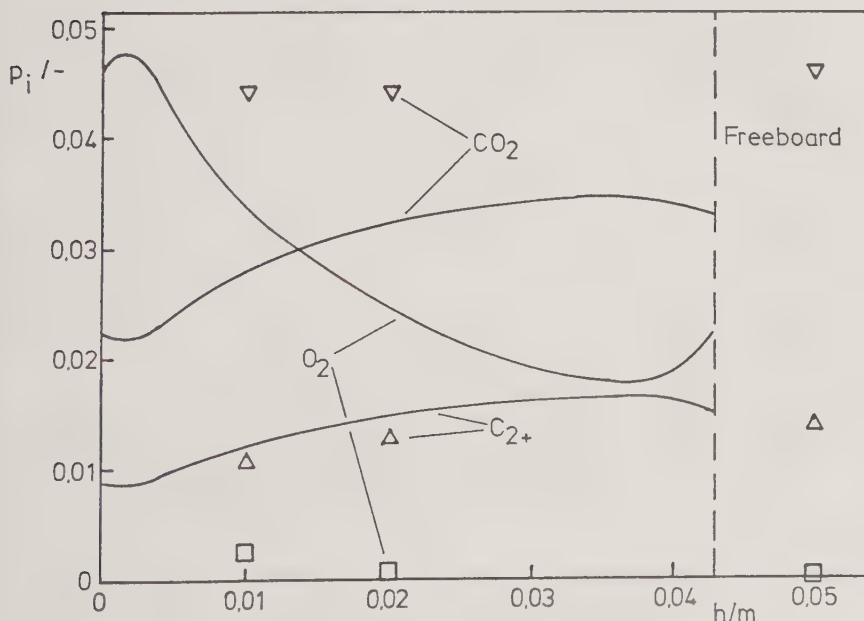


Abbildung 5.19. Versuch Nr. 1 ($T = 926 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 12$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 10$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

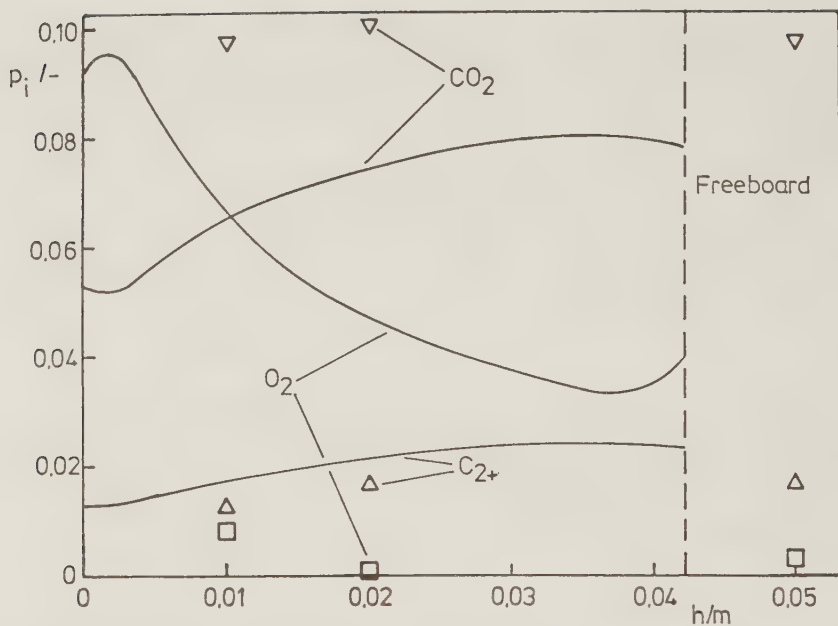


Abbildung 5.20. Versuch Nr. 2 ($T = 926 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 14$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 5$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

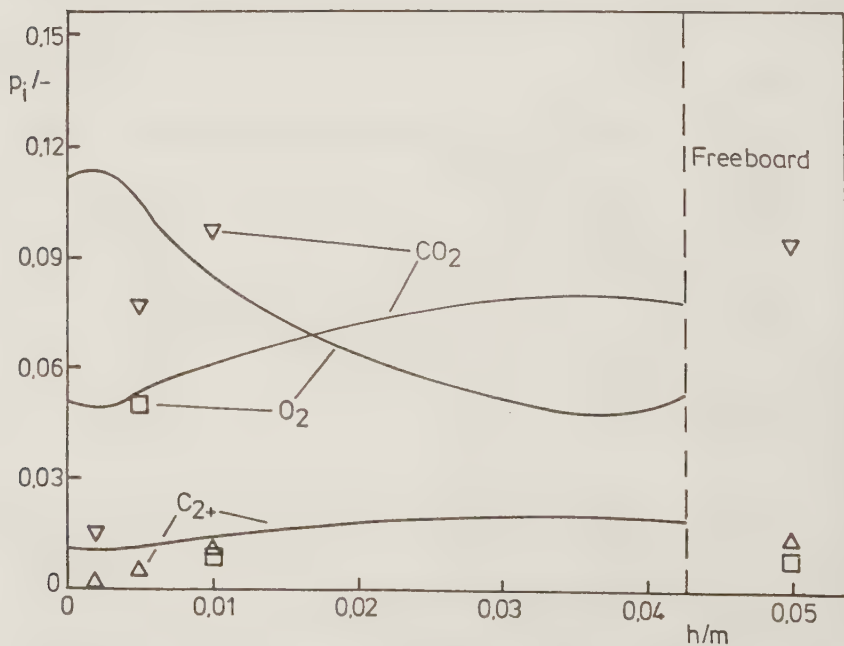


Abbildung 5.21. Versuch Nr. 3 ($T = 923 \text{ K}$, $u/u_{mf} = 17$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 4,6$, $H = 4,2 \text{ cm}$)

Da die berechneten Sauerstoffumsatzgrade zu gering ausfallen und dies möglicherweise auf zu gering nach Kunii-Levenspiel /34/ berechnete Stoffaustauschkoeffizienten zurückzuführen ist, wurden für die Simulation von Versuch Nr. 1 (siehe Tabelle 5.17) die Stoffübergangskoeffizienten zwischen Blase-Wolke und zwischen Wolke-Suspension um 30% erhöht. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abbildung 5.22 zu sehen. Der berechnete Sauerstoffumsatzgrad ist jetzt höher als mit den geringeren Stoffaustauschkoeffizienten, aber immer noch zu gering verglichen mit den gemessenen Profilen. Die Form der berechneten Profile hat sich aber nicht wesentlich geändert (vergl. Abb. 5.19 und 5.22).

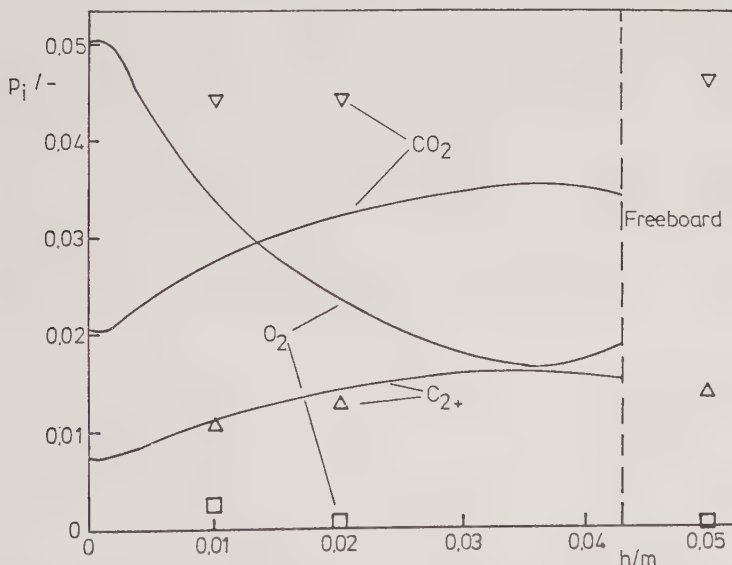


Abbildung 5.22. Gemessene und nach Potter berechnete normierte Partialdruckprofile in der katalytischen Wirbelschicht mit einem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator für Versuch Nr. 1 mit um 30% erhöhten Stoffaustauschkoeffizienten /34/

Es soll an dieser Stelle die Form der berechneten Kurven erklärt werden. Das simulierte Partialdruckprofil für Sauerstoff weist ein Maximum in der Nähe des Gasverteilers und ein Minimum unmittelbar unterhalb vom Ende der expandierten

Katalysatorschüttung auf. Für die Produkte wird das Gegenteil beobachtet, d.h. ein Minimum oberhalb des Gasverteilers und ein Maximum in der Nähe vom Ende der Katalysatorschüttung. Für den Versuch Nr. 1 (vergl. Tabelle 5.17) wurden in Abbildung 5.23 die simulierten Sauerstoffprofile für die drei Phasen (Blase, Wolke und Suspension) und der nach Gleichung 5.50 gemittelte Partialdruck aufgezeichnet. In der Blasenphase nimmt der Partialdruck von Sauerstoff ständig ab, da das Edukt aus dieser Phase in die Wolken-Phase übergeht, um dort abzureagieren. Die Profile in der Wolken- und Suspensionsphase weisen ein Maximum wie schon vorher beschrieben auf. Da der Sauerstoffpartialdruck in der Blase am Anfang der Schüttung hoch ist, überwiegt hier der Stoffaustauschterm zwischen Blase und Wolke in Gleichung 5.44 über den der Reaktionsgeschwindigkeit; so nimmt zuerst der Partialdruck für Sauerstoff in der Wolken-Phase zu. Beim Erreichen eines gewissen Partialdrucks in dieser Phase ist der Reaktionsterm von Gleichung 5.44 der Überwiegende, so daß dann die Abreaktion schneller abläuft als der Stoffaustausch und der Eduktpartialdruck abnimmt. Am Ende der expandierten

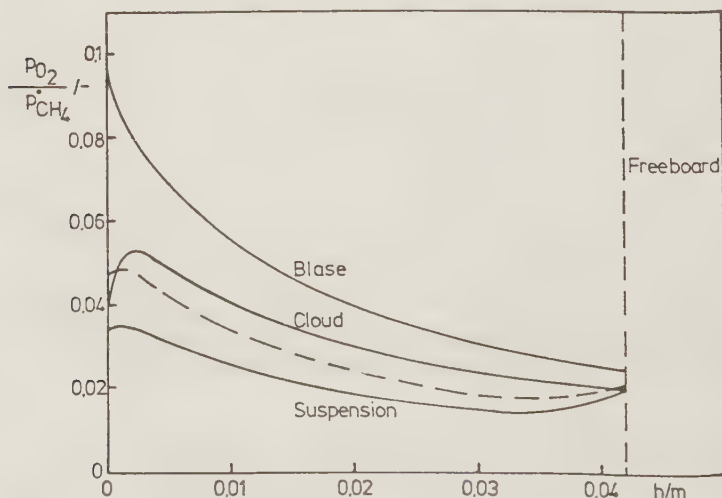


Abbildung 5.23. Simulierte Sauerstoffprofile in der katalytischen Wirbelschicht in Abhängigkeit der Höhe nach Potter für Ver. Nr. 1 (vergl. Tabelle 5.17)

---- mittlerer Partialdruck

Wirbelschicht ist der Partialdruck in der Wolken-Phase und in der Suspension laut Randbedingungen 5.48 gleich. An dieser Stelle soll nochmal betont werden, daß der Gasstrom in der Suspension abwärts gerichtet ist. Die Form des Profils in der Suspension ist durch die Randbedingungen und durch das Zusammenwirken von Stofftransport und Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt.

Diskussion und Vergleich der Modellvoraussagen für die Versuche in der katalytischen Wirbelschicht

In den beiden vorangegangenen Abschnitten wurden die nach den Modellen von Werther /42/ und Potter /49/ berechneten Partialdruckprofile in der katalytischen Wirbelschicht mit den gemessenen Werten verglichen. Das Modell nach Werther lieferte eine weitaus bessere Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Das Modell nach Potter sagt zu geringe Sauerstoffumsatzgrade voraus; auch der qualitative Verlauf der gemessenen und berechneten Partialdruckprofile zeigte keine Übereinstimmung. Im folgenden werden die Berechnungen von beiden Reaktormodellen verglichen und die Ursachen der unterschiedlichen Voraussagen diskutiert.

Die integralen berechneten und gemessenen Umsatzgrade und Selektivitäten sind in Tabelle 5.18 aufgelistet. Die nach dem Potterschen Modell berechneten Sauerstoffumsatzgrade sind um ca. 25% geringer als die gemessenen Werte, während die Berechnung nach dem Wertherschen Modell um 2-4% geringer ausfallen. Die nach Werther und Potter berechneten C_{2+} -Selektivitäten liegen in derselben Größenordnung, sind aber um ca. 10-15% höher als die experimentell bestimmten Werte. Dadurch fallen die nach dem Wertherschen Modell berechneten Methanumsatzgrade um bis zu 6% höher aus als der experimentelle Wert; der Unterschied zwischen berechneten und experimentellen Methanumsatzgrad ist größer wenn rechnerisch die C_{2+} -Selektivität stärker überschätzt wird. Für das Pottersche Modell ist der Unterschied zwischen berechneten und experimentellen Methanumsatzgrad geringer; dies ist aber nur auf den zu gering berechneten Sauerstoffumsatzgrad zurückzuführen.

Der Vergleich der berechneten und gemessenen Profile in der katalytischen Wirbelschicht mit dem $\text{PbO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkatalysator zeigt, daß das Reaktormodell nach Potter weder die absoluten Meßwerte noch die Form der gemessenen Profile wiedergibt. Dieses Modell ist zumindest für die reaktionstechnische Simulation der Laborwirbelschicht von 5 cm Durchmesser nicht geeignet. Das erweiterte Zweiphasenmodell nach Werther beschreibt, wenn auch nicht ganz zufriedenstellend, die Form der gemessenen Profile recht gut.

Tabelle 5.18

Vergleich von gemessene und nach Werther (W) und Potter (P) simulierten integralen Umsatzgrade und Selektivitäten für die katalytische Wirbelschicht

Ver. Nr.	$X_{\text{CH}_4}/\%$			$X_{\text{O}_2}/\%$			$S_{\text{C}_2+}/\%$		
	exp	W	P	exp	W	P	exp	W	P
1	7.1	7.8	6.1	99	96	75	38	46	48
			(6.6) ¹			(78) ¹			(47) ¹
2	12.9	14.6	11.8	99	97	77	26	36	37
3	12.3	14.3	10.9	96	94	71	24	32	33
4	13.3	16.0	12.4	98	94	72	30	40	41
5	15.0	19.4	15.3	99	95	73	41	53	54
6	16.2	22.4	17.8	99	95	74	46	60	62
7	16.6	21.5	17.1	92	95	75	23	35	36

¹ berechnet mit $k_{bc} = 1,3 k_{bc}^0$ und $k_{cs} = 1,3 k_{cs}^0$ /34/

Der Unterschied zwischen beiden Reaktormodellen liegt darin, daß das Modell nach Werther die Beschleunigung der Reaktion durch Absorption in die Suspension berücksichtigt und daß das Modell nach Potter von einer Gasrückvermischung in der Suspension ausgeht. Die Ergebnisse der Simulation deuten darauf, daß in der Laborwirbelschicht keine Gasrückvermischung stattfindet und alle Phasen mit aufwärtsgerichtetem Gas durchströmt werden.

Der große Unterschied zwischen berechneter und experimenteller C_{2+} -Selektivität kann möglicherweise auf den Einfluß der homogenen Gasphasenreaktion zurückgeführt werden, die zur Zeit nicht berücksichtigt werden kann. In der brodelnden Wirbelschicht bilden sich steigende Blasen, die fast katalysatorfrei sind. Methan reagiert mit Sauerstoff in der Suspension ab, da seine Aktivierung in der homogenen Gasphase bei Temperaturen < 993 K vernachlässigbar ist. In der Suspension bilden sich die Produkte (CO_2 und C_{2+} -Kohlenwasserstoffe), die durch Stofftransport in die Blasen übergehen. Der Sauerstoffgehalt in der Suspension ist niedriger als der der Blasen, wie es schon die reaktionstechnischen Berechnungen gezeigt haben. Dadurch ist die Durchoxidation der C_{2+} -Kohlenwasserstoffe zu Kohlendioxid in der Suspension bei tiefen Temperaturen (< 993 K) vernachlässigbar. Wenn die C_{2+} -Kohlenwasserstoffe in die sauerstoffreichen Blasen gelangen, können sie unter diesen Bedingungen zu Kohlendioxid abreaktieren. Dadurch wird dann der Partialdruck der C_{2+} -Kohlenwasserstoffe geringer und der von CO_2 höher. Für die Durchoxidation der C_{2+} -Kohlenwasserstoffe werden 3 Mol O_2 pro Mol Ethan verbraucht; dies würde zu einem höheren Sauerstoffverbrauch führen.

Mit dem hier geschilderten Bild der Vorgänge in den Blasen und Suspension der katalytischen Wirbelschicht können die Unterschiede zwischen den Berechnungen unter Zugrundelegung des Wertherschen Reaktormodells und den gemessenen Werten erklärt werden. Bei der reaktionstechnischen Simulation wurden die Vorgänge in der homogenen Gasphase nicht berücksichtigt. Dies führt dazu, daß die in der Suspension gebildete C_{2+} -Kohlenwasserstoffe rechnerisch nicht durchoxidiert werden: somit liefert die Rechnung höhere C_{2+} -Partialdrücke als das Experiment und zur selben Zeit wird rechnerisch der CO_2 -Partialdruck zu niedrig simuliert. Dadurch wird eine zu geringe Sauerstoffabnahme in der katalytischen Schüttung berechnet.

Die Ergebnisse der reaktionstechnischen Simulation einer isothermen katalytischen Wirbelschicht und der Vergleich mit den experimentellen Daten deutet darauf, daß der Einfluß der homogenen Gasphase, in diesem Fall die im Reaktor aufsteigenden Blasen, eine wichtige Rolle bei der genauen Berechnung von Umsatzgraden und Selektivitäten spielt. In weiteren Arbeiten muß daher auf diesem Gebiet eine geeignete Kinetik für die Reaktion in der Gasphase vorgegeben werden, um dann diese mit der Kinetik der heterogen katalysierten Reaktion sowohl in der Suspension als auch die in den Blasen zu koppeln.

5.3 Maßstabsvergrößerung

In diesem Abschnitt sollen technische Reaktoren für die oxidative Kopplung von Methan vorausberechnet werden, um die integralen Ergebnisse (C_2 ,-Selektivität, Methanumsatzgrad und Raum-Zeit-Ausbeute) zu vergleichen. Aus diesem Vergleich wird ein Reaktor für den technischen Einsatz vorgeschlagen. Es soll ein katalytischer Wirbelschichtreaktor und Festbettreaktoren in verschiedenen Varianten (adiabatisch, polytrop) unter technisch relevanten Bedingungen simuliert werden. Zuerst soll auf die Simulation von technischen katalytischen Festbettreaktoren eingegangen und anschließend soll die Vorusberechnung einer technischen Wirbelschicht vorgestellt werden.

Die Berechnung der Reaktoren soll bei folgenden Bedingungen durchgeführt werden:

Eingangstemperatur	1023 K
$P_{CH_4}^0$	0,9 und 0,8 bar
$P_{O_2}^0$	0,1 und 0,2 bar.

Bei dieser Temperatur wurden maximale C_2 ,-Selektivitäten in

der katalytischen Wirbelschicht (vergl. Kapitel 4) und im isothermen Festbettreaktor /59/ gemessen. Es wird Sauerstoff benutzt, weil der Einsatz von Luft die aufwendige Trennung von den Produkten und Stickstoff nötig machen würde.

Simulation technischer katalytischer Festbettreaktoren

Die in der Technik eingesetzten Festbettreaktoren können in zwei Gruppen eingeteilt werden: adiabat und polytrop. Adiabate Festbettreaktoren sind einfacher, weil keine radiale Temperaturprofile in der Katalysatorschüttung auftreten, der axiale Temperaturanstieg aber proportional zum Umsatzgrad ist. Bei stark exothermen Reaktionen treten bei vollständigem Umsatz sehr hohe Temperaturanstiege in der Katalysatorschüttung auf. Wenn sie wegen der Katalysatordesaktivierung oder wegen unerwünschten Folgereaktionen (z.B. Oxidation der Produkte) zu vermeiden sind, kann der Reaktor in Abschnitten mit Gaszwischenkühlung betrieben werden.

Ist ein hoher Wärmetausch wegen der starken Wärmetönung der Reaktion erwünscht, kann ein mit Katalysator gefüllter Rohrbündelwärmetauscher eingesetzt werden. Als Kühlmittel werden Salzschnmelzen benutzt. Diese Reaktoren bestehen aus ca. 10000 Einzelrohre.

Neben den beiden oben genannten Reaktortypen kann auch ein Kreuzstromreaktor eingesetzt werden. Dabei werden geringe Mengen der limitierenden Komponente (Sauerstoff) dem Reaktor zugeführt. Es werden pro Reaktionsstufe vertretbare Temperaturanstiege erreicht, weil der Umsatzgrad durch die limitierende Komponente begrenzt ist. Nach Abkühlung des Reaktionsgases wird die abreagierte Komponente zugeführt und in den nächsten Reaktorabschnitt geleitet. Die Prozedur wird wiederholt, bis der gewünschte Umsatzgrad der Überschußkomponente (Methan) erreicht wird. Für die oxidative Kopplung von Methan soll auch eine geringer Sauerstoffpartialdruck pro Reaktionsstufe eine höhere C_2 -Selektivität gewährleisten.

Im folgenden wird auf die Ergebnisse der Vorausberechnung dieser drei Reaktortypen einzeln eingegangen, um sie schließlich zu vergleichen und diskutieren. Für die Berechnung wird das in Abschnitt 5.1.1 beschriebene heterogene Modell mit den kinetischen Parametern aus Tabelle 5.9 eingesetzt. Es wurden wegen der hohen Übertemperaturen in der Katalysatorschüttung nur Berechnungen mit 0,1 bar Sauerstoffeingangspartialdruck durchgeführt. Für jeden Reaktor wichtige Parameter werden in den Unterabschnitten angegeben.

polytroper Festbettreaktor

Es wurde das Verhalten eines polytropen Festbettreaktors, der durch eine Salzschmelze ($T = 873 \text{ K}$) gekühlt wird, berechnet. Der Wärmeübergang zwischen der Katalysatorschüttung und dem Kühlmedium wurde nach einer Korrelation quantifiziert, die in einen polytropen Festbettreaktor der Bayer AG, betrieben als Wärmetauscher, ermittelt wurde /72/.

$$U = 79,3 \, \nabla_{\text{STP}}^{0,64}$$

mit dem Gasvolumenstrom ∇_{STP} (m^3/h) im Reaktor und U in $\text{J}/(\text{K m}^2 \text{ s})$.

Diese Korrelation zur Bestimmung der Wärmedurchgangskoeffizienten U berücksichtigt den Wärmeübergang zwischen Katalysatorschüttung und Reaktorwand, die Wärmeleitung der Reaktorwand und den Wärmeübergang zwischen Reaktorwand und Kühlmedium.

Die Reaktionsbedingungen zur Vorausberechnung des polytropen Festbettreaktors, sowie seine Abmessungen sind in Tabelle 5.19 angegeben.

Tabelle 5.19

Reaktionsbedingungen und Reaktordimensionen für die Vorausberechnung eines polytropen Festbettreaktors

T_O/K	1023
$p_{CH_4}^0/\text{bar}$	0,9
$p_{O_2}^0/\text{bar}$	0,1
$\dot{V}_{STP}/\text{m}^3\text{h}^{-1}$	1,53
$u/\text{m s}^{-1}$	9
Re_p	205
d_p/m	0,0017
T_K/K	873
$U/J \text{ m}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$	104
d_R/m	0,015
L_{Sch}/m	0,5
m_{kat}/kg	0,135/Rohr

Es wurde eine tiefe Kühlmitteltemperatur (873 K) gewählt, um eine gute Wärmeabfuhr aus der Katalysatorschüttung zu erreichen. Die Ergebnisse der Vorausberechnung des polytropen Festbettreaktors sind in Tabelle 5.20 eingetragen; sie werden später mit den anderen Ergebnissen diskutiert.

Tabelle 5.20

Integrale Ergebnisse der Berechnung eines polytropen Festbettreaktors (Bedingungen vergl. Tabelle 5.19)

T_O/K	1023
T_{max}/K	1210
$\Delta T/K$	187
$X_{CH_4}/\%$	14,4
$X_{O_2}/\%$	99,99
$S_{C_2+}/\%$	72,3
$Y_{C_2+}/\%$	10,4
$RZA/t_{C_2+} m_{kat}^{-3} h^{-1}$	1,9

adiabatischer Abschnittsreaktor

Es wurde ein adiabatischer Abschnittsreaktor mit 5 Reaktionsstufen vorausberechnet, für den die Schüttungslänge in jeder Reaktionsstufe so gewählt wurde, daß Übertemperaturen in der Katalysatorschüttung von mehr als 200 K vermieden wurden. Nach jeder Stufe wurde das Reaktionsgemisch auf die Eingangstemperatur (1023 K) abgekühlt. Zur Vorausberechnung wurde das eindimensionale heterogene Modell (vergl. Kapitel 5.1.1) benutzt, für das die Wärmedurchgangszahl gleich Null festgesetzt wurde, weil hier kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Es wurden die kinetischen Parameter aus Tabelle 5.9 benutzt. Die Reaktordimensionen und Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 5.21 eingetragen.

Tabelle 5.21

Reaktionsbedingungen und Reaktordimensionen zur Vorausberechnung eines adiabatischen Abschnittsreaktors

T_0/K	1023 (für jede Reaktionsstufe)				
$p_{CH_4}^0/\text{bar}$	0,9				
$p_{O_2}^0/\text{bar}$	0,1				
$\dot{V}_{STP}/\text{m}^3\text{h}^{-1}$	1700				
$u/\text{m s}^{-1}$	9				
Re_p	205				
d_p/m	0,0017				
d_R/m	0,50				
	1.St.	2.St.	3.St.	4.St.	5.St.
L_{Sch}/m	0,05	0,1	0,1	0,1	0,5
m_{kat}/kg	15	30	30	30	150

Die Ergebnisse der Vorausberechnung sind in Tabelle 5.22 aufgelistet. Es wurden die Partialdrücke nach jeder Reaktionsstufe aufgetragen, sowie die integralen Umsatzgrade, Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten.

Tabelle 5.22

Ergebnisse der Vorausberechnung eines adiabatischen Abschnitreaktors (Reaktionsbedingungen vergl. Tabelle 5.21)

	1.St.	2.St.	3.St.	4.St.	5.St.
T_O/K	1023	1023	1023	1023	1023
T_e/K	1128	1193	1131	1090	1115
$\Delta T/K$	105	170	108	67	92
$p_{CH_4}^1/\text{bar}$	0,874	0,828	0,801	0,785	0,774
$p_{O_2}^1/\text{bar}$	0,0803	0,0499	0,0301	0,0198	0,001
$p_{C_2+}^1/\text{bar}$	0,0094	0,0257	0,0351	0,0409	0,0448
$p_{CO_x}^1/\text{bar}$	0,0082	0,0213	0,0295	0,0345	0,0366
$X_{CH_4}^2/\%$	2,9	8,0	11,0	12,8	14,0
$X_{O_2}^2/\%$	19,7	50,1	69,9	80,2	99,0
$S_{C_2+}^2/\%$	70	70	70	70	71
RZA^2	3,7	3,4	2,8	2,3	1,1
$t_{C_2+} m_{kat}^{-3} h^{-1}$					

¹ Angaben nach jeder Reaktionsstufe

² Integrale Angaben auf den Eingang der ersten Reaktionsstufe bezogen

adiabatischer Kreuzstromreaktor

Es wurde ein adiabatischer Kreuzstromreaktor mit vier Reaktionsstufen vorausberechnet. Vor jeder Reaktionsstufe wurde ein viertel des Sauerstoffgehalts der beiden vorangegangenen Reaktoren zugeführt. In jeder Reaktionsstufe wurde ein fast vollständiger Sauerstoffumsatzgrad angestrebt. Durch die hohen Temperaturanstiege in der Katalysatoschüttung wurde nach jeder Reaktionsstufe das Gasgemisch auf die Eingangstemperatur abgekühlt und den nächsten Reaktorabschnitt zugeführt. Zur Vorausberechnung wurde das in Kapitel 5.1.1 beschriebene eindimensionale heterogene Modell mit den kinetischen Parametern aus Tabelle 5.9 benutzt. Die Reaktionsbedingungen und Reaktordimensionen sind in Tabelle 5.23 angegeben.

Tabelle 5.23

Reaktionsbedingungen und Reaktordimensionen zur Vorausberechnung eines adiabatischen Kreuzstromreaktors

T_O/K	1023 (für jede Reaktionsstufe)			
$p_{CH_4}^0/\text{bar}$	0,975			
$p_{O_2}^0/\text{bar}$	0,025 (für jede Reaktionsstufe)			
$V_{STP}/m^3 h^{-1}$	1700			
$u/m s^{-1}$	9			
Re_p	205			
d_p/m	0,0017			
d_R/m	0,50			
	1.St.	2.St.	3.St.	4.St.
L_{Sch}/m	0,3	0,3	0,3	0,3
m_{kat}/kg	90	90	90	90

Tabelle 5.24

Ergebnisse der Vorausberechnung eines adiabatischen Kreuzstromreaktors (Reaktionsbedingungen vergl. Tabelle 5.21)

	1.St.	2.St.	3.St.	4.St.
T_O/K	1023	1023	1023	1023
T_e/K	1181	1185	1177	1172
$\Delta T/K$	158	162	154	149
$p_{CH_4}^1/\text{bar}$	0,942	0,909	0,873	0,841
$p_{O_2}^1/\text{bar}$	0,0006	0,0001	0,0001	0,0001
$p_{C_2^+}^1/\text{bar}$	0,0122	0,0243	0,0380	0,0495
$p_{CO_x}^1/\text{bar}$	0,0088	0,0157	0,0261	0,0351
$X_{CH_4}^2/\%$	3,4	6,8	10,5	13,7
$X_{O_2}^2/\%$	99,9	99,9	99,9	99,9
$S_{C_2^+}^2/\%$	73,4	73,3	74,5	73,8
RZA^2	0,82	0,82	0,83	0,83
$t_{C_2^+} m_{kat}^{-3} h^{-1}$				

¹ Angaben nach jeder Reaktionsstufe

² Integrale Angaben auf der Eingang der ersten Reaktionsstufe bezogen

Die Ergebnisse der Vorausberechnung sind in Tabelle 5.24 aufgelistet. Es wurden die Partialdrücke nach jeder Reaktionsstufe aufgetragen, sowie die integralen Umsatzgrade, Selektivitäten und Raum-Zeit-Ausbeuten.

Simulation eines technischen Wirbelschichtreaktors

Es wurden Vorausberechnungen für technische Wirbelschichten mit 3 m Durchmesser durchgeführt. Zur Simulation wurde das in Kapitel 5.1.2 beschriebene Modell nach Werther mit den kinetischen Parameter aus Tabelle 5.9 herangezogen. Dadurch, daß bei diesem Modell verschiedene Parameter auch vom Reaktordurchmesser abhängen (vergl. Gl. 5.33-39), können Maßstabvergrößerungen bis zu Reaktordurchmessern von 1 m und mehr durchgeführt werden. Um mit höheren Gasgeschwindigkei-

Tabelle 5.25

Reaktionsbedingungen, Reaktordimensionen und integrale Ergebnisse zur Vorausberechnung von technischen Wirbelschichten

Durchmesser/m	3	
Katalysatoreinwaage/kg	4750	
Höhe der Wirbelschicht/m	0,5	
Korndurchmesser/mm	0,2	
$u_{mf}/(m/s)$	0,23	
$u/(m/s)$	0,50	
Reaktortemperatur/K	1023	
Gesamtdruck/bar	1	
$p_{CH_4}^0/bar$	0,9	0,8
$p_{O_2}^0/bar$	0,1	0,2
$X_{CH_4}/\%$	16,8	32,3
$X_{O_2}/\%$	99,99	100
$S_{C_2+}/\%$	81,7	72,9
$Y_{C_2+}/$	13,7	23,6
$RZA/t_{C_2+} m_{kat}^{-3} h^{-1}$	0,16	0,24

ten als im Labor arbeiten zu können ohne das der Katalysator durch das Gas ausgetragen wird, wurde angenommen, daß der Reaktor mit Katalysatorpartikeln von 0,2 mm Durchmesser gefüllt wird. In Tabelle 5.25 sind die Reaktordimensionen, die Betriebsbedingungen und integrale Rechenergebnisse aufgelistet.

Vergleich und Schlußfolgerungen zur Vorausberechnung von technischen Reaktoren

Es wurde in diesem Abschnitt die Vorausberechnung von technischen Festbett- und Wirbelschichtreaktoren durchgeführt. Die berechneten C_2 ,-Selektivitäten, Methanumsatzgrade und Raum-Zeit-Ausbeuten werden folgend verglichen, um einen möglichen Reaktor für den technischen Einsatz auszusuchen.

Es wurde gezeigt, daß der polytrope Festbettreaktor hohe Temperaturanstiege (187 K) in der Katalysatorschüttung trotz der geringen Kühlmitteltemperatur aufweist, auch wenn mit einem hohen Methan/Sauerstoff-Verhältnis (= 9) gearbeitet wird (siehe Tabelle 5.20). Adiabatische Temperaturanstiege von mehr als 500 K bei vollständigem Sauerstoffumsatz machten nur die Berechnung von einem adiabaten Abschnittsreaktor mit Gaszwischenkühlung sinnvoll. Auch im adiabaten Kreuzstromreaktor mit seitlicher Sauerstoffzufuhr wurde der Gasstrom wegen der hohen Temperaturanstiege zwischen den Reaktionsstufen gekühlt.

In Tabelle 5.26 sind die Ergebnisse der Vorausberechnung der technischen Reaktoren gegenübergestellt. Die höchste C_2 ,-Selektivität (82%) mit 0,9 bar Methan und 0,1 bar Sauerstoff wird im katalytischen Wirbelschichtreaktor erhalten, bei gleichzeitig der geringsten Raum-Zeit-Ausbeute ($0,16 \text{ t } C_2 \cdot m_{\text{kat}}^{-3} h^{-1}$). Die höchste Raum-Zeit-Ausbeute wird im polytropen Festbettreaktor mit $1,9 \text{ t } C_2 \cdot m_{\text{kat}}^{-3} h^{-1}$ erreicht. Die hohen Temperaturen in diesem Reaktor führen zu der hohen Aktivität

und C_{2+} -Selektivität (72%). Der adiabate Abschnittsreaktor liefert unter denselben Eingangsbedingungen (Temperatur und Partialdruck) eine etwas geringere C_{2+} -Selektivität (71%), aber wegen der Zwischenkühlung des Gases und der damit verbundenen niedrigeren Aktivität ist die Raum-Zeit-Ausbeute mit $1,1 \text{ t } C_{2+} \cdot m_{\text{kat}}^{-3} \cdot h^{-1}$ geringer als im polytropen Festbettreaktor. Die höchste C_{2+} -Selektivität unter den Festbettreaktoren wird für den adiabaten Kreuzstromreaktor mit 74%, wegen der geringen Sauerstoffkonzentration in jeder Reaktionsstufe, erreicht.

Tabelle 5.26

Ergebnisse der Vorausberechnung technischer Reaktoren für die oxidative Methan kopplung (Reaktionsbedingungen siehe Tabellen 5.19, 5.21, 5.23 und 5.25)

Reaktor	X_{CH_4} %	$S_{C_{2+}}$ %	$Y_{C_{2+}}$ %	RZA $t_{C_{2+}} \cdot m_{\text{kat}}^{-3} \cdot h^{-1}$
polytropes Festbett	14,4	72	10,4	1,9
adiabater Abschnittsreaktor	14,0	71	9,9	1,1
adiabater Kreuzstromreaktor	13,7	74	10,1	0,8
Wirbelschicht	16,8	82	13,8	0,16

Wegen der guten Raum-Zeit-Ausbeute wäre der polytrope Festbettreaktor für den technischen Einsatz zu wählen. Durch die hohen Temperaturen, die in der Katalysatorschüttung erreicht werden, ist aber mit einer starken Desaktivierung des Katalysators zu rechnen. Aus Gründen der guten Temperaturführung und Wärmeabfuhr aus der katalytischen Wirbelschicht, sollte daher jedoch dieser der Reaktor der Wahl für den technischen Einsatz sein.

Mit den Ergebnissen aus Tabelle 5.26 lässt sich die Zahl der Reaktoren mit den oben genannten Abmessungen für die Produk-

tion von 100000 t C_{2+} /a bei einer Betriebszeit von 8000 Stunden pro Jahr berechnen. Es wären unter diesen Bedingungen 14 polytrope Festbettreaktoren mit je 10000 Rohren oder 46 Wirbelschichten nötig. Wenn aber der Wirbelschichtreaktor mit 0,2 bar Sauerstoff betrieben wird, kann eine Raum-Zeit-Ausbeute von $0,24 \text{ t } C_{2+} \cdot m_{\text{kat}}^{-3} \cdot h^{-1}$ (vergl. Tabelle 5.25) erreicht werden, und dies würde die Zahl der Reaktoren auf 30 senken. Mit der Annahme, daß in Wirbelschichten mit 5 m Durchmesser dieselben Raum-Zeit-Ausbeuten zu erreichen sind, wären 11 Reaktoren zur Produktion von 100000 t C_{2+} -Kohlenwasserstoffe pro Jahr nötig.

Um die Zahl der Reaktoren zu reduzieren wäre es nötig unter Druck zu arbeiten. Zur Zeit liegen noch keine abgesicherten Erfahrungen für den Betrieb von Wirbelschichten unter Druck für die oxidative Methankopplung vor.

Literatur zu Kapitel 5

1. J.B. Butt
"Reaction Kinetics and Reactor Design", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1980
2. G.F. Froment, K.B. Bischoff
"Chemical Reactor Analysis & Design", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979
3. H. Hofmann
Chem.-Ing.-Tech., 46, 236 (1974)
4. H. Hofmann
Chem.-Ing.-Tech., 51, 257 (1979)
5. M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken
"Chemische Reaktionstechnik", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987
6. W.-D. Deckwer, Y. Serpemen
Fortschritte der Verfahrenstechnik, 16, 275 (1978)
7. K. Büdicker
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1984
8. A.P. De Wasch, G.F. Froment
Chem. Eng. Sci., 26, 629 (1971)
9. L.J. Petrovic, G. Thodos
Ind. Eng. Chem. Fundam., 7, 271 (1968)
10. B.A. Finlayson
Cat. Rev.-Sci. Eng., 10, 69 (1974)
11. L.C. Young, B.A. Finlayson
Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 412 (1973)
12. S.I. Pereira Duarte, O.A. Ferretti, N.O. Lemcoff
Chem. Eng. Sci., 39, 1025 (1984)
13. B.A. Finlayson
"Nonlinear Analysis in Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York, 1980
14. B.A. Finlayson
"The Method of Weighted Residuals and Variational Principles", Academic Press, New York, 1972
15. V.P. Dorrweiler, R.W. Fahien
AIChE J., 5, 139 (1959)
16. S. Yagi, D. Kunii
AIChE J., 3, 373 (1957)

17. D. Kunii, J.M. Smith
AIChE J., 6, 71 (1960)
18. S. Yagi, N. Wakao
AIChE J., 5, 79 (1959)
19. W.E. Olbrich
Proc. Chemeca 70 Conf., Butterworths, London, 1970
20. A.S. Gupta, G. Thodos
AIChE J., 8, 608 (1962)
21. N. Wakao, T. Funazkri
Chem. Eng. Sci. 33, 1375 (1978)
22. C.N. Satterfield
"Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis", M.I.T.
Press, Massachusetts, 1970
23. G. Follmer
"Programmbeschreibung zur Simulation eines katalyti-
schen Festbettreaktors mit einem eindimensionalen
heterogenen Modell", Lehrstuhl für Technische Chemie,
RUB, 1988
24. J. Werther
Chem.-Ing.-Tech., 54, 876 (1982)
25. J. Werther
Chem.-Ing.-Tech., 56, 187 (1984)
26. J. Werther
"Technik der Gas/Feststoff-Strömung", VDI, Köln, 1986
27. W. Sitzmann, J. Werther
Fortschritte der Verfahrenstechnik, 23, 357 (1985)
28. L. Reh
Chem.-Ing.-Tech., 46, 180 (1974)
29. S. Mori, C.Y. Wen
AIChE J, 21, 109 (1975)
30. J. Werther
Chem. Eng. Sci., 35, 371 (1980)
31. M. Horio, A. Nonaka
AIChE J, 33, 1865 (1987)
32. K. Hilligardt
Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg,
1987
33. W. Sitzmann
Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg,
1986

34. D. Kunii, O. Levenspiel
Ind. Eng. Chem. Fundam., 7, 446 (1968)
35. S.P. Sit, J.R. Grace
Chem. Eng. Sci., 36, 327 (1981)
36. J.F. Davidson
in L. Lapidus, N.R. Amudson (Herausgeber), "Chemical
Reactor Theory", Prentice Hall, New Jersey, 1977
37. W.J. Beek
in J.F. Davidson, D. Harrison (Herausgeber),
"Fluidization", Academic Press, London-New York, 1971
38. F.G. van den Aarsen, A.A.C.M. Beenackers, W.P.M. van
Swaaij
Chem.-Ing.-Tech., 56, 468 (1984)
39. J. Werther, M. Schlössler
XVI. ICHMT Symposium, Dubrovnik, 1984
40. W. Bauer
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1980
41. K. Hilligardt, J. Werther
Chem.-Ing.-Tech., 57, 622 (1985)
42. J. Werther, B. Hegner
Chem.-Ing.-Tech., 52, 106 (1980)
43. J. Werther
Proc. Int. Symp. Fluidization, Kashikojima, 1983
44. W. Bauer, J. Werther
ACS Symp. Ser., 196, 121 (1982)
45. W.G. May
Chem. Eng. Progr. 55, 49 (1959)
46. J.J. van Deemter
Chem. Eng. Sci., 13, 143 (1961)
47. K. Kunii, O. Levenspiel
"Fluidization Engineering", John Wiley & Sons, New
York, 1969
48. C. Fryer, O.E. Potter
Ind. Eng. Chem. Fundam., 11, 338 (1978)
49. O.E. Potter
Cat. Rev.-Sci. Eng., 17, 155 (1978)
50. H.-D. Holtmann
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1980

51. Q.M. Mao, O.E. Potter
AIChE Symp. Ser., 241, 65 (1984)
52. J. Raghuraman, O.E. Potter
AIChE J., 24, 698 (1978)
53. D.B. Bukur
Ind. Eng. Chem. Fundam., 17, 120 (1978)
54. M.H. Peters, L.-S. Fan, T.L. Sweeney
Chem. Eng. Sci., 37, 553 (1982)
55. G. Follmer
"Programmbeschreibung zur Modellierung von isothermen katalytischen Wirbelschichten nach Werther", Lehrstuhl für Technische Chemie, RUB, 1988
56. G. Follmer
"Programmbeschreibung zur Modellierung von isothermen katalytischen Wirbelschichten nach Potter", Lehrstuhl für Technische Chemie, RUB, 1988
57. J.V. Villadsen, W.F. Stewart
Chem. Eng. Sci., 22, 1483 (1967)
58. J.V. Villadsen, M.L. Michelsen
"Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1978
59. L. Lehmann
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 1988
60. G. Follmer, L. Lehmann, M. Baerns
Catal. Today, "Effect of transport limitations on C₂ selectivity in the oxidative methane coupling reaction using a NaOH/CaO catalyst", zur Veröffentlichung angenommen
61. R.J. Mado, M. Boudart
Ind. Eng. Chem. Fundam., 21(4), 438 (1982)
62. D. Mears
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 10, 541 (1971a)
63. V.W. Weekman
AIChE J., 20(5), 833 (1974)
64. J.M. Berty
Chem. Eng. Progr., 70(5), 78 (1974)
65. Y. Bard
"Nonlinear Parameter Estimation", Academic Press, New York, 1974

66. S. Becker
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 1987
67. W. Hinsen, W. Bytyn, M. Baerns
Proc. 8th Int. Congr. Catal., Berlin 1984, Bd. 3, S. 581
68. K. Asami, T. Shikada, K. Fujimoto, H. Tominaga
Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2348 (1987)
69. W. Hinsen
unveröffentlichte Ergebnisse
70. K.Chandrasekharan, P.H. Calderbank
Chem. Eng. Sci., 34, 1323 (1979)
71. G. Emig, H. Hofmann, U. Hoffmann, U. Fland
Chem. Eng. Sci., 35, 249 (1980)
72. M. Baerns, H.Hofmann
"Standardisierung von Aktivitäts- und Selektivitätsbestimmungen an vorgegebenen Katalysatoren durch vergleichende kinetische Untersuchungen in unterschiedlichen Reaktoren", BMFT-FB-T 86-138, 1986

6. Konzept zur Auslegung einer Anlage zur Ethylen-Erzeugung aus Erdgas und Kostenkalkulation

Erdgas wird technisch zur Herstellung von Benzin über die Fischer-Tropsch-Synthese (Sassol-Anlage in Südafrika) oder über das Mobil MTG-Verfahren (Neuseeland /1/) eingesetzt. Beide Technologien benutzen die Dampfspaltung von Erdgas zur Synthesegasherstellung ($\text{CO} + \text{H}_2$). Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird das Synthesegas direkt zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt, mit leichteren Produkten als Hauptanteil. Durch das MTG-Verfahren werden diese unerwünschten leichten Kohlenwasserstoffe vermieden. Dabei wird aus Synthesegas Methanol hergestellt, das an ZSM-5-Katalysatoren zu einer Benzinfraktion umgesetzt wird. Der kostenintensivste Schritt beider Technologien ist die Synthesegasherstellung /2/. Um eine Kostenminderung zu erreichen, muß die Form der Methanaktivierung geändert werden. Dies kann über die oxidative Methanokopplung geschehen, bei der aus Methan hauptsächlich Ethan und Ethylen neben geringeren Mengen Propan und Propylen erzeugt werden. Diese Olefine können an ZSM-5-Katalysatoren zu Benzinfraktionen umgesetzt werden /3, 4/.

Die direkte Synthese von Ethylen und Propylen aus Erdgas ist auch von Bedeutung. Diese Olefine werden in herkömmlichen Verfahren durch thermisches Cracken von Naphtha bei Temperaturen zwischen 1023 bis 1173 K erzeugt. Alternative Verfahren müßten im Vergleich zum Naphthacracker geringere Gestehkosten für das Hauptprodukt Ethylen zur Folge haben.

Für eine Anlage zur Erzeugung von 300000 t/a Ethylen aus Erdgas wurde von van der Wiele und Lankhuyzen /5/ mit einem $\text{Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator für den periodischen Betrieb (vergl. Kapitel 1.1) das Konzept für eine Anlage vorgestellt und eine Kostenkalkulation durchgeführt. Sie gingen von einem Erdgasumsatz von 50% aus mit Selektivitäten zu C_2 -Kohlenwasserstoffen von 40 (24% zu Ethylen) und 80% (48% zu Ethylen). Das Reaktionssystem bestand aus einem Reaktor, in dem das

Erdgas den Katalysator reduziert und die C_2 ,-Kohlenwasserstoffe gebildet werden, und einen Regenerator für den Katalysator, in dem dieser mit Luft reoxidiert wird. Beide Einheiten arbeiten parallel und der Katalysator fließt zwischen ihnen. Die für diese Anlage entstehenden Kosten sind in Tabelle 6.1 für einen Erdgaspreis von 670 DM/t aufgelistet. Die Investitionskosten wurden nach der Zevnik-Buchanan-Methode und durch genaue Berechnung der Kosten für die Einzelteile der Anlage berechnet. Das Ergebnis beider Berechnungsmethoden weicht um ca. 10% voneinander ab; in Tabelle 6.1 ist der Mittelwert eingetragen. Der Ethylenpreis aus Erdgas ist im starken Maße von der erzielbaren C_2 ,-Selektivität abhängig. Bei einem damaligen Ethylenpreis von 1500 DM/t (Jahr 1985) schien das Ergebnis vielversprechend.

Tabelle 6.1

Kostenkalkulation für die Herstellung von 300000 t/a Ethylen aus Erdgas nach /5/ (Annahme 1 fl = 1 DM)

C_2 ,-Selektivität/%	40	80
Investition/ 10^6 DM	744	420
Gestehkosten/DM/t Ethylen	1680	1190

Durch den Verfall des Erdölpreises ist auch der Ethylenpreis auf 900 DM/t (Quelle: VEBA Oel) gefallen; der Erdgaspreis ist auf 340 DM/t in Mitteleuropa (Quelle: VEW) gesunken, so daß diese frühere Kalkulation erneut durchgeführt werden müßte.

In diesem Kapitel soll ein Grundfließbild für ein Verfahren zur Erzeugung von Ethylen aus Erdgas über die oxidative Kopplung von Methan mit der kontinuierlichen Betriebsweise (vergl. Kapitel 1.1) vorgestellt werden. Aus diesem Verfahren wird dann die Möglichkeit zur Synthese von Benzin durch Oligomerisierung von Ethylen diskutiert. Abschließend wird eine Vorkalkulation der Kosten für die Produktion von Ethylen aus Erdgas durchgeführt.

6.1 Grundfließbild einer Anlage zur Erzeugung von Ethylen aus Erdgas

Die Versuche im Laborfestbettreaktor (vergl. Kapitel 4.2) mit Erdgas/Luft-Gemischen haben gezeigt, daß die höheren Kohlenwasserstoffe (C_2+), die im Erdgas enthalten sind, unter den Bedingungen der oxidativen Kopplung von Methan durchoxidieren. Deswegen sollten diese Kohlenwasserstoffe im technischen Verfahren vor dem Kopplungsreaktor von Methan getrennt werden. Eine vorteilhafte Verfahrensweise (siehe Abbildung 6.1) wäre die Einföhrung vom Erdgas nach dem Kopplungsreaktor, das sich dann mit dem Produktstrom der Kopplungsreaktion mischen würde. Diesem Strom würde dann Sauerstoff zugemischt und zur katalytischen Dehydrierung zugeleitet, wo die C_2+ -Alkane mit hoher Selektivität zu Olefinen dehydriert werden. Im Kopplungsreaktor und bei der katalytischen Dehydrierung werden Kohlenoxide und Wasser gebildet, die in den nächsten beiden Schritten getrennt werden. Danach wird der kohlenwasserstoffhaltige Strom (er enthält außerdem geringe Anteile von N_2 , CO , H_2) in einen Demethanizer eingeföhrt, wo alle leichten Komponenten von den C_2+ -Olefinen getrennt werden. Diese C_2+ -Olefinen bestehen im wesentlichen aus Ethylen. Der Strom mit den leichten Komponenten wird einer "cold-box" zugeleitet, wo H_2 , CO und N_2 vom Methan getrennt werden. Das Methan wird im Kreislauf dem Kopplungsreaktor zugeföhrt. Alternativ könnte auch das Ethan/Ethylen-Gemisch vom Rest des Gases getrennt werden (siehe Abbildung 6.2). In einen Deethanizer würde dann die Trennung von Ethan und Ethylen erfolgen. Ethan könnte dann in einen Cracker thermisch zu Ethylen umgesetzt und dieser Strom dem Deethanizer im Kreislauf zugeföhrt werden. Diese Alternative ist aber aufwendiger als die der katalytischen Dehydrierung von Ethan, obwohl zur Zeit technisch realisierbar.

Ist die Ethylenproduktion das primäre Ziel, so muß Ethylen vom C_2+ -Strom getrennt werden. Soll aber Benzin erzeugt werden, so wird der C_2+ -Strom (Olefine) in die Oligomerisie-

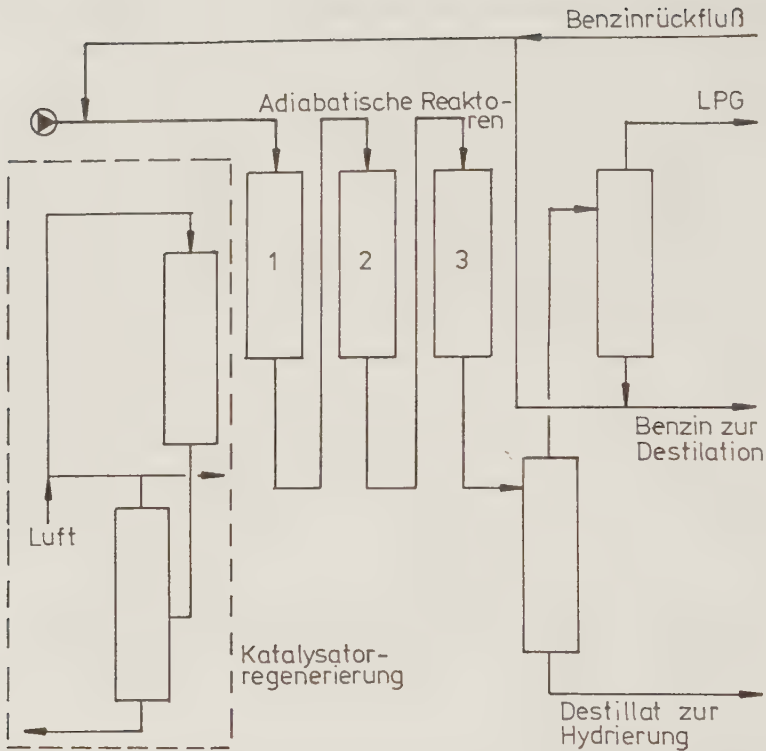


Abbildung 6.3. Grundfließbild einer Anlage zur Oligomerisierung von Ethylen nach /3/

Eine weitere Variante wäre die direkte Umsetzung von C_2 -Alkanen und Olefinen zu höheren flüssigen Kohlenwasserstoffen. Dabei sind aber keine heterogenen Verfahren bekannt. Das Kellogg-Verfahren /7/ wurde z.B. für die Oligomerisierung von C_4 -Alkanen und Olefine in der homogenen Phase mit H_2SO_4 als Katalysator entwickelt. Es ist nicht bekannt, ob dieses Verfahren auch für Ethan und Ethylen geeignet wäre.

6.2 Vorkalkulation für eine Ethylenanlage

In diesem Abschnitt sollen die Investitionskosten für die Anlage aus Abbildung 6.1 mit einer Jahresproduktion von 125000 t Ethylen und 8000 h/a Betriebszeit berechnet werden.

Danach sollen die Gestehekosten für die Produktion von Ethylen unter verschiedenen Voraussetzungen abgeschätzt werden.

6.2.1 Berechnung der Investitionskosten

Zur Berechnung der Investitionskosten für die Anlage aus Abbildung 6.1 wurde die Zevnik-Buchanan-Methode /8/ angewendet. Mit dieser Methode ist es möglich auf der Basis eines Grundfließbildes, der Jahresproduktion und eines Komplexitätsfaktors die Investition für den Bau einer Anlage mit einer Genauigkeit von $\pm 30\%$ zu bestimmen.

Der Komplexitätsfaktor ist eine Funktion der maximalen oder minimalen Betriebstemperatur und -druck in der Anlage. In Tabelle 6.2 sind die Gleichungen zur Bestimmung der einzelnen Faktoren angegeben. Der Komplexitätsfaktor für die Anlage setzt sich aus den einzelnen Faktoren zusammen und wird nach:

$$C_F = 2 (10^{(f_T + f_P + f_M)})$$

berechnet.

Neben dem Komplexitätsfaktor muß auch die Zahl der funktionellen Einheiten der Anlage (N_F) bestimmt werden. Eine funktionelle Einheit beinhaltet alle nötigen Anlagenteile, um einen einzigen wichtigen Prozeßschritt zu verwirklichen. Vom Grundfließbild wird die Zahl der funktionellen Einheiten bestimmt.

Nachdem die Zahl der funktionellen Einheiten und der Komplexitätsfaktor für die Anlage bestimmt worden sind, kann die Investition nach

$$I = 1,9888 C_F^{0,6} I_{CE} N_F \quad (6.1)$$

Tabelle 6.2

Korrelationen zur Berechnung der einzelnen Kostenfaktoren nach Zevnik-Buchanan /8/

Temperaturfaktor

f_T	$T > 300 \text{ K}$	$f_T = 0,017(T/100) - 0,05$
	$T < 300 \text{ K}$	$f_T = -0,2(T/100) + 0,6$

Druckfaktor

f_P	$P > 100 \text{ kPa}$	$P^* = P/100$
	$P < 100 \text{ kPa}$	$P^* = 100/P$
		$f_P = 0,10 \log P^*$

Materialfaktor

f_M	$f_M = 0$	für rostfreien, säure- und hitzebeständigen Stahl
	$f_M = 0,1$	für Aluminium, Kupfer, Edelstahl (z.B. 1.400, 1.4100)
	$f_M = 0,2$	für Monel, Nickel und Edelstahl (z.B. 1.4300, 1.4400)
	$f_M = 0,3$	für Sonderlegierungen (z.B. 2.4600, 2.4602)

berechnet werden. Dabei ist I_{CE} der aktuelle Kostenindex für chemische Anlagen, der in der Zeitschrift Chemical Engineering erscheint. Für Dezember 1987 ist der "plant cost index" $I_{CE} = 333$. In der Gleichung 6.1 ist C die Produktkapazität der Anlage in t/a. Da aber für einige Anlagenteile der Massenstrom erheblich höher ist als der Jahresproduktstrom, sollte für eine genauere Abschätzung ein Mittelwert für die Kapazität benutzt werden. Dazu gibt es drei Möglichkeiten:

- einen Mittelwert zwischen Eingangs- und Ausgangsstrom zu berechnen
- den Massenstrom für jede funktionelle Einheit zu berechnen und dann einen Mittelwert zu bilden
- den Prozess in verschiedene Einheiten in Abhängigkeit des Durchsatzes aufzuteilen

Hier soll von der zweiten Möglichkeit gebrauch gemacht werden. Dafür muß aber eine Massenbilanz für den Prozess erstellt und einige Annahmen gemacht werden.

Annahmen:

Für die Methankopplung

Methanumsatz im Kopplungsreaktor	17%
Ethan-Selektivität	34,5%
Ethylen-Selektivität	34,5%
Propan-Selektivität	1%
Verhältnis Ethylen/Ethan	1
Verhältnis CO/CO ₂	0,1

Für die katalytische Dehydrierung:

Ethan-Umsatz	100%
Propan-Umsatz	100%
Ethylen-Selektivität	95%
Propylen-Selektivität	95%

Erdgaszusammensetzung

Methan	85 Vol-%
Ethan	10 Vol-%
C ₃ +	3 Vol-%
N ₂	1 Vol-%
CO ₂	1 Vol-%

Weiterhin soll der Ethan- plus Ethylenmassenstrom aus dem Kopplungsreaktor 100000 t/a betragen. Mit diesen Angaben ergibt sich die in Tabelle 6.3 angegebene Massenbilanz für die Anlage.

Tabelle 6.3

Massenbilanz für eine Ethylen-Anlage nach dem Grundfließbild von Abbildung 6.1 (125000 t/a)

Strom (kg/h)	1	2	3	4
Methan	19990	-	117588	117588
Sauerstoff	-	8659	8659	-
Ethan	4410	-	10876	-
Ethylen	-	-	6034	15677
C ₃ +	1940	-	2123	1925
CO ₂	647	-	15490	17403
CO	-	-	1049	1049
H ₂ O	-	-	25280	33456
Inerte	412	-	412	412
	5	6	7	8
Methan	117588	-	117588	-
Sauerstoff	-	-	-	-
Ethan	-	-	-	-
Ethylen	15677	-	15677	-
C ₃ +	1925	-	1925	-
CO ₂	17403	-	-	17403
CO	1049	-	1049	-
H ₂ O	-	33456	-	-
Inerte	412	-	412	-
	9	10	11	12
Methan	117588	-	117588	-
Sauerstoff	-	-	-	-
Ethan	-	-	-	-
Ethylen	-	15677	-	-
C ₃ +	-	1925	-	-
CO ₂	-	-	-	-
CO	1049	-	-	1049
H ₂ O	-	-	-	-
Inerte	412	-	-	412
	13	14	15	
Methan	-	117588	97598	
Sauerstoff	33866	33866	-	
Ethan	-	-	6466	
Ethylen	-	-	6034	
C ₃ +	-	-	183	
CO ₂	-	-	14843	
CO	-	-	1049	
H ₂ O	-	-	25280	
Inerte	-	-	-	

Aus Abbildung 6.1 ist zu entnehmen, daß der Prozess sechs funktionelle Einheiten hat. Dazu kommt noch eine Einheit für die Trennung von Ethylen und Propylen. Für die funktionelle Einheiten kann ein gemittelter Massenstrom von $C = 136261$ kg/h berechnet werden. Mit den in Tabelle 6.4 aufgeführten Werten läßt sich eine Investition von 304 Millionen DM für einen Methanumsatzgrad von 17% berechnen.

Tabelle 6.4

Werte zur Abschätzung der Investitionskosten einer Ethylen-Anlage (125000 t/a)

$f_T = 0,414$ ($T = 93$ K in der "cold box")
 $f_P = 0,148$ ($P = 30$ bar in der Trennstufen)
 $f_M = 0,1$
 $C_F = 9,2$
 $N_F = 7$
 $I_{CE} = 333$
 $C = 1090090$ t/a

Nach derselben Methode wird auch die Investition für den Fall $X_{CH_4} = 40\%$ und sonst gleichen Bedingungen berechnet. Die Investition beträgt in diesem Fall 218 Millionen DM.

6.2.2 Berechnung der Gestehkosten für Ethylen

Die Gestehkosten für die Produktion von Ethylen aus Erdgas werden nach einem Schema aus /9/ (siehe Tabelle 6.5) für vier verschiedene Fälle berechnet: a) $X_{CH_4} = 17\%$ mit 340 DM/t Erdgas, b) $X_{CH_4} = 40\%$ mit 340 DM/t Erdgas und c) $X_{CH_4} = 17\%$ mit 85 DM/t Erdgas und d) $X_{CH_4} = 40\%$ mit 85 DM/t Erdgas.

Die Gestehkosten setzen sich aus direkten und indirekten Kosten zusammen. Die direkten Kosten hängen von den Rohstoff-, Personal-, Energie- und Wartungskosten ab; die indirekten Kosten aus Verwaltungskosten, Abschreibungen und Kapitalkosten.

Für den Rohstoff Sauerstoff wird nach Angaben der Linde AG ein Preis von 188 DM pro Tonne eingesetzt. Für die Nebenprodukte Propylen und CO_2 ist ein Verkaufspreis von 620 bzw. 5 DM pro Tonne (Quelle: VEBA Oel) zu erzielen.

In Tabellen 6.5 bis 6.8 wurden für die Nebenprodukte Propylen und Kohlendioxid als Einnahmen mit insgesamt 81,7 DM/t Ethylen berücksichtigt. Dieser Wert ergibt sich aus den Massenströme aus Tabelle 6.3 für beide Produkte und den oben genannten Verkaufspreisen.

Die Kosten für das Betriebspersonal wurden wie folgt berechnet: die Anlage wird von 12 Arbeitern pro Schicht bedient. Es sind vier Schichten nötig und die Lohnkosten für jeden Arbeiter wurden mit 5000 DM/Monat festgesetzt. Daraus ergeben sich 23 DM/t Ethylen an Lohnkosten.

Alle weiteren Posten in Tabellen 6.5 bis 6.8 lassen sich daraus ableiten.

6.3 Schlußfolgerungen

Es wurden die Gestehkosten für die Herstellung von Ethylen aus Erdgas für verschiedene Rohstoffpreise abgeschätzt. Nachfolgend werden diese mit dem Ethylenmarktpreis verglichen und die Voraussetzungen für einen wirtschaftlichen Einsatz der oxidativen Kopplung von Methan (Erdgas) angegeben.

Aus Abbildung 6.4 geht hervor, das bei einem Erdgaspreis von 340 DM/t die Gestehkosten für Ethylen bei 17% Methanumsatz und einer C_{2+} -Selektivität von 70% um 1900 DM/t liegen. Unter diesen Bedingungen ist dieses Verfahren bei den jetzigen Ethylenpreisen (ca. 900 DM/t) unwirtschaftlich. Auch bei Erdgaspreisen von ca. 85 DM/t sind die Gestehkosten des Ethylens aus Erdgas mit ca. 1550 DM/t höher als der aktuelle Ethylenpreis aus den Naphthacracker.

Tabelle 6.5

Bestimmung der Gestehkosten für die Produktion von 125000
t Ethylen mit $X_{CH_4} = 17\%$ und 340 DM/t Erdgas

Anlageninvestition	304	Mio DM	
Umlaufkapital (10% der Anlageninvestition)	<u>30,4</u>	Mio DM	
Gesamtinvestition	334,4	Mio DM	
			DM/t Produkt
Gestehkosten			
Direkte Kosten			
Rohstoffe			1104,3
Nebenprodukte			(81,7)
Betriebspersonal			23,0
Aufsicht (10% vom Betriebspersonal)			2,3
Energien			150,0
Instandhaltung (5% der Anlageninvestition)			121,6
Ersatzteile (10% der Instandhaltung)			12,2
Laborkosten (10% von Betriebspersonal)			<u>2,3</u>
Gesamte direkte Kosten			1334,0
Indirekte Kosten			
Soziale Kosten (30% der Summe von Betriebs- personal, Aufsicht und Instand- haltung)			44,1
Steuern (1% der Anlagen- investition)			24,3
Versicherung (1% der Anlagen- investition)			<u>24,3</u>
Gesamte indirekte Kosten			92,7
Gesamte Gestehkosten ohne Abschreibung			1426,7
Abschreibung (10% der Anlageninvestition)			<u>243,2</u>
			1669,9
Weitere Kosten			
Verwaltungskosten (25% von Soziale Kosten)			11,0
Vertriebs- und Verkaufskosten (10% der Gesamtkosten)			133,8
Forschung und Entwicklung (5% der Gesamtkosten)			<u>68,9</u>
Gesamte weitere Kosten			217,7
Gestehkosten			1887,6

Tabelle 6.6

Bestimmung der Gestehkosten für die Produktion von 125000 Jato Ethylen mit $X_{CH_4} = 40\%$ und 340 DM/t Erdgas

Anlageninvestition	218 Mio DM	
Umlaufkapital (10% der Anlageninvestition)	<u>21,8</u> Mio DM	
Gesamtinvestition	239,8 Mio DM	
		DM/t Produkt
Gestehkosten		
Direkte Kosten		
Rohstoffe		1104,3
Nebenprodukte		(81,7)
Betriebspersonal		23,0
Aufsicht (10% vom Betriebspersonal)		2,3
Energien		24,0
Instandhaltung (5% der Anlageninvestition)		87,2
Ersatzteile (10% der Instandhaltung)		5,1
Laborkosten (10% von Betriebspersonal)		<u>2,3</u>
Gesamte direkte Kosten		1166,5
Indirekte Kosten		
Soziale Kosten (30% der Summe von Betriebspersonal, Aufsicht und Instandhaltung)		33,8
Steuern (1% der Anlageninvestition)		17,4
Versicherung (1% der Anlageninvestition)		<u>17,4</u>
Gesamte indirekte Kosten		68,6
Gesamte Gestehkosten ohne Abschreibung		1235,1
Abschreibung (10% der Anlageninvestition)		<u>174,4</u>
		1409,5
Weitere Kosten		
Verwaltungskosten (25% von Sozialen Kosten)		8,5
Vertriebs- und Verkaufskosten (10% der Gesamtkosten)		86,4
Forschung und Entwicklung (5% der Gesamtkosten)		<u>43,2</u>
Gesamte weitere Kosten		138,1
Gestehkosten		1547,6

Tabelle 6.7

Bestimmung der Gestehkosten für die Produktion von 125000 t/a Ethylen mit $X_{CH_4} = 17\%$ und 85 DM/t Erdgas

Anlageninvestition	304	Mio DM	
Umlaufkapital (10% der Anlageninvestition)	<u>30,4</u>	Mio DM	
Gesamtinvestition	334,4	Mio DM	
			DM/t Produkt
Gestehkosten			
Direkte Kosten			
Rohstoffe			658,6
Nebenprodukte			(81,7)
Betriebspersonal			23,0
Aufsicht (10% vom Betriebspersonal)			2,3
Energien			150,0
Instandhaltung (5% der Anlageninvestition)			121,6
Ersatzteile (10% der Instandhaltung)			12,2
Laborkosten (10% von Betriebspersonal)			<u>2,3</u>
Gesamte direkte Kosten			888,3
Indirekte Kosten			
Soziale Kosten (30% der Summe von Betriebspersonal, Aufsicht und Instandhaltung)			44,1
Steuern (1% der Anlageninvestition)			24,3
Versicherung (1% der Anlageninvestition)			<u>24,3</u>
Gesamte indirekte Kosten			92,7
Gesamte Gestehkosten ohne Abschreibung			981,0
Abschreibung (10% der Anlageninvestition)			<u>243,2</u>
			1224,2
Weitere Kosten			
Verwaltungskosten (25% von Sozialen Kosten)			11,0
Vertriebs- und Verkaufskosten (10% der Gesamtkosten)			85,4
Forschung und Entwicklung (5% der Gesamtkosten)			<u>42,7</u>
Gesamte weitere Kosten			139,1
Gestehkosten			1363,3

Tabelle 6.8

Bestimmung der Gestehkosten für die Produktion von 125000 jato Ethylen mit $X_{CH_4} = 40\%$ und 85 DM/t Erdgas

Anlageninvestition	218	Mio DM	
Umlaufkapital (10% der Anlageninvestition)	<u>21,8</u>	Mio DM	
Gesamtinvestition	239,8	Mio DM	
			DM/t Produkt
Gestehkosten			
Direkte Kosten			
Rohstoffe			658,6
Nebenprodukte			(81,7)
Betriebspersonal			23,0
Aufsicht (10% vom Betriebspersonal)			2,3
Energien			24,0
Instandhaltung (5% der Anlageninvestition)			87,2
Ersatzteile (10% der Instandhaltung)			5,1
Laborkosten (10% von Betriebspersonal)			<u>2,3</u>
Gesamte direkte Kosten			720,8
Indirekte Kosten			
Soziale Kosten (30% der Summe von Betriebspersonal, Aufsicht und Instandhaltung)			33,8
Steuern (1% der Anlageninvestition)			17,4
Versicherung (1% der Anlageninvestition)			<u>17,4</u>
Gesamte indirekte Kosten			68,6
Gesamte Gestehkosten ohne Abschreibung			789,4
Abschreibung (10% der Anlageninvestition)			<u>174,4</u>
			963,8
Weitere Kosten			
Verwaltungskosten (25% von Sozialen Kosten)			10,1
Vertriebs- und Verkaufskosten (10% der Gesamtkosten)			54,6
Forschung und Entwicklung (5% der Gesamtkosten)			<u>27,3</u>
Gesamte weitere Kosten			92,0
Gestehkosten			1055,8

Bei einem Methanumsatz von 40% und C_2+ -Selektivitäten von 70% in den Kopplungsreaktor ist die Herstellung von Ethylen aus Erdgas bei Rohstoffpreisen von bis zu ca. 85 DM/t mit dem Ethylen aus den Naphthacracker annähernd konkurrenzfähig.

In dieser Arbeit wurde in der katalytischen Wirbelschicht mit dem NaOH/CaO-Katalysator ein Methanumsatzgrad von 17% mit einer C_2+ -Selektivität von 65% erreicht. Für Erdgaspreise von ca. 85 DM/t, müßten Methanumsatzgrade von mindestens 40% bei C_2+ -Selektivitäten von 70% erreicht werden, um Gestehkosten für Ethylen zu erreichen, die sich den Marktpreisen angleichen. Dies zeigt, welche weiteren Katalysatorentwicklungsarbeiten für die oxidative Kopplung von Methan nötig sind, bevor dieses Verfahren bei den jetzigen Preisen wirtschaftlich eingesetzt werden kann.

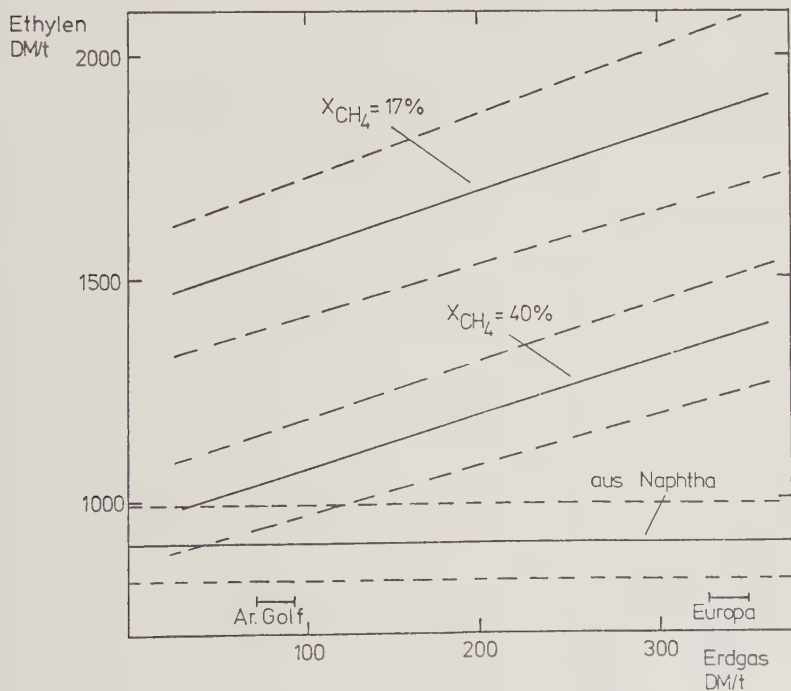


Abbildung 6.4. Ethylengestehkosten für eine 125000 t/a Anlage in Abhängigkeit des Erdgaspreises und im Vergleich mit dem Ethylenpreis aus dem Naphthacracker (jeweils $\pm 10\%$)

Literatur zu Kapitel 6

1. J. Haggin
C&EN, June 22, 22 (1987)
2. J. Haggin
C&EN, June 1, 22 (1987)
3. S.A. Tabak, F.J. Krambeck
Hydrocarbon Processing, September 1985, S. 72
4. J.P. van den Berg, J.P. Wolthuizen. J.H.C. van Hoff
J. Catal., 80, 139 (1983)
5. K. van der Wiele, S.P. Lankhuyzen
"Etheenproduktie door partiele oxydatie von methan",
Technische Hogeschool Eindhoven, Eindhoven 1985
6. U. Preuß, M. Baerns
Chem. Eng. Technol., 10, 297 (1987)
7. "Ullmans Enzyklopedie der technischen Chemie", Urban &
Schwarzenberg Verlag, München. 1955, B. 6, S. 665
8. F.C. Zevnik, R.L. Buchanan
Chem. Eng. Prog., 59(2), 71 (1963)
9. G.D. Ulrich
"A Guide To Chemical Engineering Process Design And
Economics", John Wiley & Sons, New York, 1984

A N H A N G

Anhang A

Bleiverbindungen und ihre Eigenschaften

Verbindung	Farbe/Kristallart	Löslichkeit
Pb	silv.met./kubisch	s. HNO_3
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	weiß, d. 470°C	s. H_2O
Pb_2O	schwarz/amorph	s. ac.
PbO (Litharge)	gelb/tetraedrisch	s. ac.
PbO (Massicot)	gelb/rhombisch	s. alk.
PbO	amorph	s. ac.
Pb_3O_4	rot/amorph d. 500	s. ac.
Pb_2O_3	rot-gelb/amorph d. 360	s. ac.
PbO_2	braun/tetraedrisch d. 290	s. ac.
PbSiO_3	farblos/monoklin (M.p. 766°C)	s. ac.

Anhang B

Tabelle B.1

Bedingungen und Ergebnisse der Versuche mit Katalysator Pb 1 in der katalytischen Wirbelschicht

[illegible]

Tabelle B.1 Fortsetzung

[illegible]

Tabelle B.1 Fortsetzung

Ver.	37	38	39	40	41	42	43	44	45
T_R/K	1053	1032	1113	926	926	923	943	963	973
p_{CH_4}/mbar	603	601	518	688	500	412	412	412	412
p_{O_2}/mbar	83	84	101	66	105	90	90	90	90
p_{N_2}/mbar	313	315	380	247	395	498	498	498	498
CH_4/O_2	7,2	7,2	5,1	10,5	4,8	4,6	4,6	4,6	4,6
$X_{O_2}/\%$	96	96	95	99	98	96	98	99	99
$X_{CH_4}/\%$	13,7	12,2	18,8	7,4	12,9	12,3	13,3	14,6	15,0
$S_{C_2+}/\%$	59	53	60	37	26	24	30	36	41
$S_{C_3+}/\%$	1,9	1,8	2,0	0,7	0,4	0	0,5	0,6	0,7
$C_2^= / C_2$	0,52	0,39	0,89	0,33	0,38	0,36	0,40	0,51	0,57
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	0,38	0,38	0,39	2,42	2,42	1,97	1,97	1,97	1,97
m_{kat}/g	50	50	50	100	100	100	100	100	100

Tabelle B.1 Fortsetzung

Ver.	46	47	48	49	50	51
T_R/K	993	1073	943	1023	1003	988
p_{CH_4}/mbar	412	412	404	405	419	688
p_{O_2}/mbar	90	90	125	125	122	66
p_{N_2}/mbar	498	498	471	470	459	247
CH_4/O_2	4,6	4,6	3,2	3,2	3,4	10,5
$X_{O_2}/\%$	99	98	92	99	99	95
$X_{CH_4}/\%$	16,2	15,3	16,6	21,9	21,9	8,7
$S_{C_2+}/\%$	46	38	23	42	41	54
$S_{C_3+}/\%$	0,8	0,4	0,5	0,8	1,2	1,3
$C_2^= / C_2$	0,72	0,91	0,47	0,96	0,72	0,55
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	1,97	1,97	1,89	1,93	1,83	2,42
m_{kat}/g	100	100	100	100	100	100

Tabelle B.2

Bedingungen und Ergebnisse der Versuche mit Katalysator Pb 2
in der katalytischen Wirbelschicht

Ver.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T_R/K	963	939	949	937	923	998	1021	995	929
$p_{CH_4}/mbar$	549	553	557	672	685	689	689	679	686
$p_{O_2}/mbar$	95	94	93	69	66	65	65	67	66
$p_{N_2}/mbar$	356	353	350	259	248	245	245	253	248
CH_4/O_2	5,8	5,9	6,0	9,7	10,4	10,6	10,6	10,1	10,4
$X_{O_2}/\%$	91	88	97	97	91	98	100	82	75
$X_{CH_4}/\%$	10,5	11,2	9,1	6,7	6,7	7,8	7,7	6,4	5,3
$S_{C_2^+}/\%$	28	34	26	25	39	43	43	46	40
$S_{C_3^+}/\%$	0	0	0	0	0,8	1,0	0,9	1,4	0,9
$C_2^= / C_2$	0,33	0,47	0,48	0,56	0,30	0,58	0,66	0,79	0,37
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	1,28	1,24	1,72	2,28	1,22	1,24	1,24	1,00	1,21
m_{kat}/g	101	101	150	150	51	51	51	51	51

Tabelle B.2 Fortsetzung

Ver.	10	11	12	13	14	15	16	17
T_R/K	968	933	1032	1022	1023	1033	1025	1023
$p_{CH_4}/mbar$	515	686	661	674	674	674	668	664
$p_{O_2}/mbar$	102	66	71	69	69	69	70	71
$p_{N_2}/mbar$	383	248	267	258	258	258	262	265
CH_4/O_2	5,1	10,4	9,3	9,8	9,8	9,8	9,6	9,4
$X_{O_2}/\%$	100	99	89	80	76	87	97	95
$X_{CH_4}/\%$	12,9	7,7	8,2	7,9	7,4	9,1	10,1	9,4
$S_{C_2^+}/\%$	24	41	51	52	51	55	56	54
$S_{C_3^+}/\%$	0	0,9	1,1	0,8	1,1	0,8	1,0	1,0
$C_2^= / C_2$	0,42	0,27	0,87	0,63	0,61	0,74	0,46	0,85
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	1,20	1,19	1,10	0,90	0,90	0,90	0,90	0,90
m_{kat}/g	50	50	50	50	50	50	50	50

Tabelle B.2 Fortsetzung

Ver.	18	19	20	21	22	23	24	25	26
T_R/K	985	1033	978	1017	1064	1090	977	1085	1055
p_{CH_4}/mbar	687	692	692	422	384	422	681	666	666
p_{O_2}/mbar	66	65	65	121	129	121	67	70	70
p_{N_2}/mbar	247	243	243	456	486	456	252	264	264
CH_4/O_2	10,5	10,7	10,7	3,5	3,0	3,5	10,2	9,5	9,5
$X_{O_2}/\%$	99	100	100	99	100	100	100	98	97
$X_{CH_4}/\%$	9,3	9,4	8,6	21,2	25,6	25,1	8,5	11,6	11,2
$S_{C_2+}/\%$	57	61	52	35	38	48	50	65	62
$S_{C_3+}/\%$	1,7	1,9	1,0	0,6	0,7	1,1	1,0	1,7	1,6
$C_2^=/C_2$	0,46	0,52	0,37	0,46	0,76	0,94	0,29	0,72	0,52
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$	1,22	1,17	1,17	1,06	1,11	1,06	1,11	0,40	0,40
gs/ml									
m_{kat}/g	50	50	50	50	50	50	50	50	50

Tabelle B.2 Fortsetzung

Ver.	27	28	29	30
T_R/K	1023	967	1036	983
p_{CH_4}/mbar	666	666	729	789
p_{O_2}/mbar	70	70	119	118
p_{N_2}/mbar	264	264	161	159
CH_4/O_2	9,5	9,5	6,1	6,2
$X_{O_2}/\%$	97	82	93	93
$X_{CH_4}/\%$	10,4	7,0	13,4	12,0
$S_{C_2+}/\%$	59	45	51	44
$S_{C_3+}/\%$	1,8	0,7	1,5	1,2
$C_2^=/C_2$	0,44	0,30	0,52	0,56
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$	0,40	0,40	1,10	1,10
gs/ml				
m_{kat}/g	50	50	100	100

Tabelle B.3

Bedingungen und Ergebnisse der Versuche mit einem CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht

Ver.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T_R/K	984	1035	989	1084	1033	990	1034	1092	985
$P_{CH_4}/mbar$	670	675	675	680	680	660	660	650	670
$P_{O_2}/mbar$	69	68	68	68	68	71	71	74	68
$P_{N_2}/mbar$	260	270	260	260	270	270	270	270	270
CH_4/O_2	9,7	9,9	9,9	10,0	10,0	9,3	9,3	8,8	9,9
$X_{O_2}/\%$	99	98	99	99	99	96	97	98	93
$X_{CH_4}/\%$	8,5	8,7	8,1	7,5	8,4	8,6	9,3	8,4	8,4
$S_{C_2+}/\%$	50	44	42	41	43	47	49	43	50
$S_{C_3+}/\%$	0,5	1,8	0,3	0,7	0,5	0,5	0,7	0,9	0,8
$C_2^=C_2$	0,48	0,68	0,42	1,25	0,60	0,41	0,61	1,30	0,44
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	1,64	1,61	1,61	1,60	1,60	1,16	1,15	1,12	0,63
m_{kat}/g	72	72	72	72	72	72	72	72	72

Tabelle B.3 Fortsetzung

Ver.	10	11	12	13	14
T_R/K	1046	1085	990	1059	1096
$P_{CH_4}/mbar$	670	680	670	630	720
$P_{O_2}/mbar$	69	68	69	149	279
$P_{N_2}/mbar$	270	260	270	210	000
CH_4/O_2	9,7	10,0	9,7	4,2	2,6
$X_{O_2}/\%$	96	97	98	99	73
$X_{CH_4}/\%$	9,2	8,2	8,2	19,1	21,1
$S_{C_3+}/\%$	0,8	0,9	0,3	0,8	1,0
$S_{C_2+}/\%$	53	46	39	43	28
$C_2^=C_2$	0,60	0,98	0,38	0,83	1,39
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	0,62	0,63	1,63	0,60	0,69
m_{kat}/g	72	72	72	72	72

Tabelle B.4

Bedingungen und Ergebnisse der Versuche mit einem NaOH/CaO-Katalysator in der katalytischen Wirbelschicht

Ver.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
T_R/K	1071	1022	984	976	1021	1065	963	1041	1077
p_{CH_4}/mbar	660	660	660	690	660	650	680	670	680
p_{O_2}/mbar	71	72	72	66	71	74	68	69	68
p_{N_2}/mbar	260	260	270	260	260	270	260	260	260
CH_4/O_2	9,3	9,2	9,2	10,5	9,3	8,8	10,0	9,7	10,0
$X_{O_2}/\%$	99	99	98	92	94	93	56	97	98
$X_{CH_4}/\%$	12,8	12,7	11,0	8,7	10,8	13,2	3,8	10,8	12,7
$S_{C_2+}/\%$	72	73	63	57	64	74	39	63	73
$S_{C_3+}/\%$	2,6	2,6	1,4	1,3	1,4	2,6	0	1,5	2,5
$\bar{C}_2/C_2$	1,26	0,77	0,47	0,42	0,59	1,24	0,41	0,68	1,26
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	1,68	1,69	1,69	1,22	1,22	1,22	0,68	0,67	0,68
m_{kat}/g	72	72	72	72	72	72	72	72	72

Tabelle B.4 Fortsetzung

Ver.	10	11	12	13	14	15	16	17
T_R/K	1088	1027	1013	1029	1031	1010	1042	1059
p_{CH_4}/mbar	660	670	680	673	675	674	662	673
p_{O_2}/mbar	71	70	67	69	68	68	71	131
p_{N_2}/mbar	260	260	253	258	257	257	267	196
CH_4/O_2	9,3	9,6	10,1	9,8	9,9	9,9	9,3	5,2
$X_{O_2}/\%$	98	92	100	100	93	74	100	86
$X_{CH_4}/\%$	13,2	13,7	12,0	12,2	12,9	8,3	11,8	17,1
$S_{C_2+}/\%$	73	70	71	73	68	66	66	65
$S_{C_3+}/\%$	2,6	2,0	2,9	3,2	3,5	2,9	2,7	3,8
$\bar{C}_2/C_2$	1,20	0,94	0,75	0,81	0,96	0,99	0,95	1,63
$m_{kat}/\dot{V}_{STP}$ gs/ml	1,68	1,64	2,63	1,66	1,16	0,77	2,69	1,66
m_{kat}/g	72	72	72	72	72	72	72	72

Anhang C

Wandtemperaturprofile an der Reaktoraußenwand, die zur Simulation vom Verhalten des Laborfestbettreaktors vorgegeben wurden

Abbildung 5.8

$$T_w = 884,3 + 4539,7 z - 53874,6 z^2 + 79125,3 z^3$$

Abbildung 5.9

$$T_w = 905,2 + 1345,7 z - 11482,7 z^2 - 114477,8 z^3$$

Abbildung 5.10

$$T_w = 915,5 + 3171,4 z - 38531,5 z^2 + 95182,6 z^3$$

Abbildung 5.11

$$T_w = 851,96 + 2632,0 z + 7290,2 z^2 - 263597,5 z^3$$

mit z: Abstand vom Katalysatorschüttungsanfang in m

Tabellarischer Lebenslauf

Name: Godofredo Follmer

Geburtstag, -ort: 31. August 1958 in Buenos Aires, Argentinien

Staatsangehörigkeit: Argentinier

Familienstand: Verheiratet seit Oktober 1982,
1 Kind

Schulbildung: 7 Jahre Volksschule in Argentinien (1965-1971)
5 Jahre Gymnasium in Argentinien (1972-1976)
In November 1976 argentinisches Abitur und deutsches Sprachdiplom

Wehrdienst: August 1979 bis Dezember 1979

Berufsausbildung: Von April 1977 bis Juli 1979 und von März 1980 bis September 1982 Studium der Chemie an der Fakultät für Naturwissenschaften in Buenos Aires, Argentinien. In September 1982 Diplom.

Berufserfahrung: Von Oktober 1982 bis März 1984 bei Techint S.A. in der Verfahrensentwicklung in Argentinien.

Seit April 1984 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum bei Prof. Dr. M.Baerns. Seit Oktober 1985 mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Vom 1.10. 1985 bis 31.3.1988 Stipendiat des DAAD; danach bis 31.10.1988 wissenschaftlicher Mitarbeiter.

